ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1873.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIX.

PARIS,

LIBRAIRIE DE G. MASSON,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1873

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR
LA PROPAGATION DE LA CHALEUR
DANS LES CORPS CRISTALLISÉS;

PAR M. ÉDOUARD JANNETTAZ.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE.

Avant d'exposer mes recherches sur la conductibilité des corps cristallisés pour la chaleur, je dois redire rapidement les études théoriques ou expérimentales qui ont fait connaître les lois fondamentales de la propagation de la chaleur dans les corps à structure cristalline.

Je n'ai pas à reproduire ici les mémorables travaux de Fourier, de Poisson, de Despretz ; j'en accepte les résultats incontestés.

Les physiciens, comme on le sait, admettent les principes suivants :

I. Les molécules des corps échangent leur chaleur sous la forme de radiations calorifiques. Si deux molécules ont des températures inégales, la plus chaude envoyant à la plus froide plus de chaleur qu'elle n'en reçoit, le résultat de l'échange est ce qu'on appelle un *flux de chaleur*.

II. Ce flux est fonction de la distance des deux molécules; cette distance est assez petite, et par conséquent la diffé-

rence des températures assez faible, pour que la loi de Newton puisse être appliquée à tous les corps, pourvu qu'ils soient athermanes. Par conséquent, si l'accroissement de la température est proportionnel à celui de la chaleur, l'échange, ou mieux le flux qui en provient, est proportionnel aussi aux différences des températures des deux molécules.

III. Cela est vrai, quelles que soient les valeurs absolues des températures.

Je me contente d'énumérer ces principes qui concernent tous les corps en général. Ce furent les premiers reconnus. Plus tard, en 1828, Duhamel adressait à l'Académie des Sciences les équations générales qui règlent le mouvement de la chaleur dans les corps solides, où la conductibilité varie avec la direction. Ce premier Mémoire a été publié dans le *Journal de l'École Polytechnique*, Cahier XXI, 1832, p. 358 et suiv.

M. Duhamel considère d'abord un point M de volume dv, et de température u. Au bout du temps dt, ce point reçoit de la chaleur de tous ceux qui l'entourent. Ceux-ci peuvent être groupés par paires, d'après leur position symétrique, par rapport au point M. *Si les deux points d'un même couple sont équivalents au point de vue physique,* il en résulte une grande simplification dans les formules, qui expriment la quantité de chaleur reçue par le point M ; car cette quantité de chaleur est proportionnelle à la différence des températures u du point M et u' du milieu ambiant.

Lorsque l'on développe (u', u), et que l'on ajoute les deux séries, les dérivées de rang impair ont des signes contraires, puisque les deux points symétriques de température u' ont des signes opposés ; les dérivées de rang pair s'ajoutent. La sommation des quantités de chaleur envoyées par l'ensemble de tous ces groupes au point M aboutit à la relation suivante, qui exprime la condition à

laquelle doivent satisfaire les variations de température des divers points du solide supposé indéfini dans tous les sens ; c'est l'équation de la propagation de la chaleur

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{q}\left(A\frac{d^2u}{dx^2} + B\frac{d^2u}{dy^2} + C\frac{d^2u}{dz^2} + 2D\frac{d^2u}{dy\,dx} + 2E\frac{d^2u}{dx\,dz} + 2F\frac{d^2u}{dy\,dz}\right);$$

q représente la chaleur spécifique de la substance ; $\frac{du}{dt}$ est la dérivée de la température prise par rapport au temps ; u est une fonction des coordonnées x, y, z, rapportées à trois axes rectangulaires, du point considéré. La conductibilité peut changer d'une manière quelconque sans que cette formule cesse d'être vraie ; elle doit pourtant rester constante pour les deux sens opposés, que l'on peut suivre sur une même direction.

M. Duhamel était parvenu à cette importante conclusion. Dans toute substance où la conductibilité varie suivant une loi quelconque avec la direction seulement, il existe au moins un système de trois droites rectangulaires (*axes principaux de conductibilité*), qui jouissent de cette propriété remarquable, que tout flux dont l'axe est parallèle à une de ces droites pourrait être produit par une conductibilité constante en tous sens, et indépendante de la distribution de la chaleur.

Si les trois valeurs des conductibilités moyennes sont inégales, il y a un système unique de ces trois droites rectangulaires. Si deux conductibilités ont la même valeur, la direction relative à la troisième a une valeur unique. Si les trois conductibilités sont égales, toutes les directions de l'espace sont des axes principaux.

M. Duhamel étudia ensuite la propagation de la chaleur dans un prisme rectangulaire ; il en tira cette conséquence : les températures sont indépendantes des conductibilités principales qui sont parallèles aux directions perpendiculaires à celle de la plus grande dimension du prisme,

comme si la conductibilité intérieure n'y changeait pas ; pour tous les points d'une section perpendiculaire à cette plus grande dimension, la température est constante.

Un peu plus tard, F.-E. Neumann, de Kœnigsberg, dans le tome XXVII des *Annales de Poggendorff* (1833, p. 240, 258 et suiv.), a développé ses recherches sur les axes thermiques, optiques et cristallographiques des cristaux en général et du gypse en particulier.

Neumann fait observer que l'on peut partager, au point de vue de sa cohésion, en deux moitiés symétriques, par un ou plusieurs plans, la masse qui entoure un point ébranlé. Dans les substances qui ont trois axes d'élasticité optique, ces axes étant rectangulaires déterminent trois plans de symétrie, et ils ne sont rien autre chose que les *axes de cohésion*.

Si l'on comprime un milieu sphéroïdal, on produit un ellipsoïde. C'est ce que les phénomènes de lumière manifestent avec la plus grande évidence dans le verre comprimé ; c'est ce que les vibrations sonores rendent également sensibles dans les disques de Savart. On peut assimiler à une tension perpendiculaire à la surface l'action de la chaleur. Par un abaissement de température, les molécules d'un cristal éprouvent des changements de position semblables à ceux qu'elles subiraient si l'on appliquait une pression égale et normale à tous les points de la surface. Celles de ces molécules qui, avant le changement de température, étaient situées sur la surface d'une sphère, se trouvent après le changement sur celle d'un ellipsoïde ; Neumann donne le nom d'*axes thermiques* aux axes de cet ellipsoïde. Ce sont trois directions rectangulaires entre elles, qui gardent invariablement leur rapport de position, pendant tous les changements de température. Ces directions s'accordent avec celles des axes d'élasticité optique, et avec celles des axes cristallographiques ; c'est ce que le savant auteur de Kœnigsberg cherche à prouver, en corri-

geant les angles que lui donnent ses observations faites sur des cristaux de gypse.

Neumann a comparé la position des axes d'élasticité optique déterminée par Biot à celle des axes de dilatation thermique, calculés d'après les variations que Mittscherlich avait observées dans les angles du gypse, à des températures différentes. Des trois axes d'élasticité optique, l'un est perpendiculaire au plan de symétrie cristallographique; les deux autres sont dans ce plan. De ces deux derniers, l'un est la bissectrice de Biot, dit Neumann, et il forme un angle de 16 à 17 degrés avec l'intersection des faces P et T (notation d'Haüy). La face P d'Haüy est le plan du clivage parfait; la face T est celui du clivage fibreux. Neumann a conclu de cette comparaison que l'observation ne permet pas de distinguer si les axes thermiques et ceux d'élasticité optique ne coïncident pas.

Les déterminations récentes des axes de dilatation thermique par M. Fizeau établissent une coïncidence presque complète entre ces deux sortes d'axes (*voir* M. Fizeau, deuxième Mémoire, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 1005 et 1072, 25 mai et 1er juin 1868); mais les axes de conductibilité thermique sont bien plus éloignés des axes d'élasticité optique; ils forment des angles d'environ 40 et 50 degrés avec le clivage fibreux, ou intersection P/T de Haüy, comme il sera dit plus loin.

M. Duhamel avait donc jeté les bases de ce nouveau Chapitre de la science de la chaleur. Il fallait donner à cette théorie la sanction de l'expérience.

En 1847, de Senarmont publia son premier Mémoire sur la conductibilité.

Cet illustre physicien cristallographe eut l'heureuse idée de modifier le procédé expérimental, imaginé par Ingenhouz. Il s'agissait d'obtenir les rapports des conductibilités suivant différentes directions dans une même substance, et de construire au moyen de ces nombres la

surface que les mathématiciens nomment l'*ellipsoïde des conductibilités*. De Senarmont fit tailler des plaques d'une substance donnée, parallèlement à deux directions cristallographiques connues, à des axes de symétrie, autant que possible. Il fit percer dans chacune de ces plaques un trou rodé sur un tube d'argent, légèrement conique à l'extérieur, bien perpendiculaire à leurs faces. Il enduisait ensuite une de ces faces de cire, puis, introduisant dans le trou une tige métallique, il échauffait une des extrémités de la tige. La chaleur se communiquait par les parois du trou ; puis elle se propageait dans la masse de la plaque, et faisait fondre la cire sur la face qui en était enduite. Les limites de la fusion de la cire reculent à mesure que la chaleur gagne un point de plus en plus éloigné du trou, c'est-à-dire de ce qui joue pour la plaque le rôle de surface échauffante. Les points successivement échauffés finissent par perdre, à cause de leur échange avec l'extérieur, de leur rayonnement, autant de chaleur qu'ils en reçoivent par communication des points qui les entourent, et la plaque entière parvient à l'état stationnaire ou d'équilibre.

Si, depuis le trou jusqu'aux différents points de la courbe qui sépare la région où la cire a été fondue de celle où la cire est restée solide, on mène des lignes droites, on voit que la longueur de ces lignes varie avec leur direction ; il s'ensuit que la même quantité de chaleur est propagée à des distances différentes. De Senarmont a déduit de ses expériences les lois suivantes :

1° Dans les milieux cristallisés, dont la symétrie est celle du système régulier, la conductibilité est égale dans tous les sens ; les surfaces isothermes sont des sphères concentriques à la source de chaleur.

2° Dans le système prismatique droit à base carrée, ou dans le système rhomboédrique, la conductibilité atteint une valeur maxima ou minima parallèlement à l'axe de figure. Rien n'indique jusqu'ici une relation simple entre

l'allongement où l'aplatissement des ellipsoïdes, et les propriétés optiques qui partagent les cristaux en attractifs et en répulsifs.

3° Dans les prismes rectangulaires droits, la conductibilité passe par trois valeurs principales, suivant les directions rectangulaires parallèles aux arêtes du prisme; les surfaces isothermes sont des ellipsoïdes, dont les trois axes inégaux coïncident avec ces arêtes.

4° Dans les prismes rectangulaires à base oblique, on observe trois valeurs principales de conductibilité, suivant trois directions rectangulaires, dont la première coïncide avec l'arête du prisme perpendiculaire aux deux autres, la deuxième et la troisième prenant dans le plan normal à cette arête certaines directions résultantes, qui ne se rattachent à aucun axe de symétrie.

5° Dans les prismes non symétriques, il y a trois directions rectangulaires, dont on ne peut pas probablement assigner *à priori* la position.

De Senarmont a fait également des expériences sur les modifications que les agents mécaniques impriment à la conductibilité des corps homogènes pour la chaleur.

Si l'on comprime un corps homogène, tel qu'une plaque de verre, la compression y donne aux surfaces isothermes la forme d'ellipsoïdes, dont l'axe minimum est parallèle à la direction suivant laquelle on l'exerce.

Si l'on opère une compression analogue sur un cristal de quartz hyalin, normalement à son axe de principale symétrie, l'ellipsoïde isotherme, que l'on y observe allongé suivant cet axe à l'état naturel, s'allonge davantage après la compression. Cet ellipsoïde se raccourcit, au contraire, si le quartz est comprimé parallèlement à cet axe.

D'où il résulte que le rapprochement forcé des molécules dans une direction diminue suivant cette direction la conductibilité pour la chaleur.

Pour comparer à ce résultat celui que l'on obtient

optiquement dans les mêmes circonstances, il est bon de rappeler que, dans les plaques de verre comprimé, le rapprochement forcé des molécules fait naître dans le plan de la plaque, parallèlement à la tension moléculaire, un axe optique répulsif.

Or, dans les cristaux négatifs ou répulsifs à un axe, la surface de l'onde extraordinaire a la forme d'un ellipsoïde de révolution, aplati parallèlement à l'axe de principale symétrie.

L'ellipsoïde optique extraordinaire et l'ellipsoïde isothermique ont donc tous les deux leur axe de révolution plus grand que leurs rayons équatoriaux.

Mais, comme l'a fait observer de Senarmont lui-même, dans les cristaux laissés à l'état naturel, il peut arriver que l'ellipsoïde optique correspondant au rayon extraordinaire soit allongé dans un sens, tandis que l'ellipsoïde thermique l'est dans la direction perpendiculaire, en sorte que cet illustre physicien en a conclu à la fois une règle et une restriction à cette règle même.

« Dans les milieux à équilibre forcé, dit-il, la propriété attractive ou répulsive est absolue ; mais elle ne l'est plus dans les cristaux » ; car si, dans les cristaux négatifs, on ne trouve que des ellipsoïdes de conductibilité aplatis, on observe au contraire des ellipsoïdes allongés, même dans les cristaux négatifs, par exemple, dans le corindon et dans le spath d'Islande ([1]).

Duhamel appliqua le calcul aux recherches du savant minéralogiste ([2]).

Prenons pour sujet de notre étude un solide indéfini en tous sens, et dont tous les points aient d'abord la même température, mais qui ne possèdent pas la même faculté

([1]) De Senarmont (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, XXII, XXXIII, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 459 et suiv., p. 829; et t. XXVI, p. 501).

([2]) *Mémoire sur la propagation de la chaleur dans les cristaux*, par J.-M.-C. Duhamel. (*Journal de l'École Polytechnique*, t. XIX, p. 155; 1848.)

conductrice dans toutes les directions. Si l'on y introduit de la chaleur dans une portion infiniment petite, cette chaleur élève la température de tous les points du solide.

1° A une époque quelconque, les surfaces isothermes forment une série continue d'ellipsoïdes semblables, dont les axes sont dirigés suivant les axes principaux de conductibilité, menés par le point primitivement échauffé, et *sont proportionnels aux racines carrées des conductibilités principales*. M. Duhamel appelle ces ellipsoïdes des *ellipsoïdes principaux*.

2° Si l'on introduit de la chaleur dans le solide d'une manière continue, quelle que soit la loi suivant laquelle on procède, les systèmes se superposent de façon que les surfaces isothermes seront encore les ellipsoïdes relatifs au cas où la chaleur introduite n'est pas renouvelée.

3° Quant aux courbes isothermes que l'on se proposerait de chercher dans un plan, ce seront les intersections de ce plan avec la série des ellipsoïdes isothermes ; ce seront donc des ellipses semblables ayant pour centre commun le point de rencontre de leur plan et du diamètre conjugué à la direction de ce plan dans le système des ellipsoïdes, en supposant la plaque indéfinie.

Lorsque la plaque a ses faces inclinées sur les axes principaux, les courbes isothermes y sont précisément celles que l'on trouverait si, dans le solide indéfini, on concevait une plaque dans des circonstances identiques, quant à l'inclinaison de ses faces sur les axes principaux, et la position du centre de température dans l'état initial. Les courbes isothermes sur chacune des faces de la plaque sont les intersections de ces faces avec les ellipsoïdes principaux, dont le centre est à l'origine, c'est-à-dire au centre des températures initiales. Les centres de ces courbes sont sur le diamètre conjugué du plan parallèle aux faces menées par le centre.

Nous ne voulons pas répéter toutes les conclusions du

savant mathématicien ; nous ne lui emprunterons que les suivantes :

Lorsqu'un corps cristallisé indéfini a été primitivement échauffé d'une manière arbitraire en tous les points situés sur une même droite de longueur quelconque, les courbes isothermes dans tout plan parallèle au plan conjugué de cette droite dans les ellipsoïdes principaux seront des ellipses semblables à l'ellipse conjuguée de cette droite, ayant leurs axes parallèles à ceux de cette dernière, et leur centre sur cette droite même. *Mais, au lieu d'agir sur un solide indéfini en tous sens, on peut le faire sur une plaque peu épaisse, dont les deux surfaces indéfinies sont exposées à l'action de deux milieux quelconques, supposés portés à des températures données arbitrairement.*

Dans ces conditions, lorsque la plaque a ses faces perpendiculaires à un axe principal, elle peut être limitée ou non en largeur. Dans le cas où la plaque est indéfinie en largeur, le calcul démontre que, si, comme de Senarmont, on détermine les courbes isothermes sur les faces de deux plaques, taillées dans un cristal, perpendiculairement à deux de ses axes principaux de conductibilité, on connaîtra les rapports des trois conductibilités principales de la substance, dont il est formé; car les courbes isothermes sur les deux faces de chaque plaque sont des ellipses, dont les axes ont la direction des axes principaux de conductibilité, et sont proportionnels aux racines carrées des conductibilités principales.

Dans le cas où la plaque a une largeur limitée, ce qui précède ne cesse d'être vrai qu'à une petite distance du contour de la plaque. Partout ailleurs, de Senarmont l'a reconnu, les lignes isothermes sont les mêmes, quelle que soit la forme de la plaque.

Après ce Mémoire de Duhamel parut le livre de Lamé, ayant pour titre : *Leçons sur la Théorie analytique de la chaleur* (Paris, Mallet-Bachelier, 1861).

Le célèbre géomètre y a embrassé dans sa généralité tout entière le problème de la conductibilité de la chaleur dans les milieux cristallisés.

Il a calculé l'échange entre un flux de chaleur de longueur connue et l'hémisphère perpendiculaire, ayant pour centre l'extrémité de ce flux la plus voisine, et l'unité pour rayon. Il a rapporté d'abord à trois axes coordonnés rectangulaires entre eux un plan PP′, qui sert de base à l'hémisphère, et le flux perpendiculaire à ce plan, en laissant d'ailleurs au flux et au plan une direction quelconque par rapport aux axes. Puis, faisant le flux parallèle successivement aux trois axes coordonnés, il est arrivé pour chacun d'eux à une expression de la forme

$$\omega_x dt\left(-\alpha\frac{dv}{dx}-\beta\frac{dv}{dy}-\gamma\frac{dv}{dz}\right)$$

$$\omega_y dt\left(-\alpha_1\frac{dv}{dx}-\beta_1\frac{dv}{dy}-\gamma_1\frac{dv}{dz}\right)$$

$$\omega_z dt\left(-\alpha_2\frac{dv}{dx}-\beta_2\frac{dv}{dy}-\gamma_2\frac{dv}{dz}\right).$$

ω_x est la section droite du flux ou élément calorifique, perpendiculaire à l'axe des x; t en est la durée; de même ω_y et ω_z sont les éléments calorifiques perpendiculaires aux axes des y et des z; α, β, ..., γ_2 sont des expressions symboliques, qui dépendent de la longueur et de la direction du flux, en même temps que des limites de son influence.

Lamé appelle variation de la quantité v suivant une ligne la limite du rapport de l'accroissement de cette quantité au chemin parcouru sur cette ligne. Ainsi $\frac{dv}{dx}$ est la variation de la quantité v, par rapport au chemin dx. Or, dans la première expression

$$\omega_x dt\left(-\alpha\frac{dv}{dx}-\beta\frac{dv}{dy}-\gamma\frac{dv}{dz}\right),$$

$\frac{dv}{dx}$ est la variation suivant dx observée pour l'élément calorifique ω_x, lequel est perpendiculaire à l'axe des x; c'est une variation normale; tandis que $\frac{dv}{dy}$, $\frac{dv}{dz}$ sont des variations suivant deux droites parallèles à l'élément ω_x; ce sont des variations tangentielles. De même $\frac{dv}{dy}$ est une variation normale pour l'élément calorifique ω_y, etc.

Lamé suppose qu'un flux de chaleur pénètre dans le milieu cristallin par l'origine des coordonnées; ce flux est décomposé suivant les axes. Écrivant

$$\alpha \frac{dv}{dx} + \beta \frac{dv}{dy} + \gamma \frac{dv}{dz} = \Omega_x,$$

$$\alpha_1 \frac{dv}{dx} + \beta_1 \frac{dv}{dy} + \gamma_1 \frac{dv}{dz} = \Omega_y,$$

$$\alpha_2 \frac{dv}{dx} + \beta_2 \frac{dv}{dy} + \gamma_2 \frac{dv}{dz} = \Omega_z,$$

il détermine ensuite l'excès de la somme de trois flux qui pénètrent par trois faces d'un tétraèdre, perpendiculaires aux axes, sur le flux qui sort du tétraèdre par sa quatrième face; il exprime l'égalité de cet excès et du gain de chaleur qui en résulte pour le tétraèdre. Par une série de calculs développés aux §§ XVII et XVIII, il parvient enfin à l'équation suivante, laquelle représente la loi générale du mouvement de la chaleur dans le milieu solide :

$$\frac{d\Omega_x}{dx} + \frac{d\Omega_y}{dx} + \frac{d\Omega_z}{dx} = \Gamma\Delta \frac{dv}{dt}.$$

Γ est la chaleur spécifique, et Δ la densité de la matière.

Effectuant la différentiation précédente, il obtient

$$\alpha \frac{d^2 v}{dx^2} + (\beta + \alpha_1) \frac{d^2 v}{dx\,dy} + (\gamma + \alpha_2) \frac{d^2 v}{dx\,dz}$$

$$+ (\gamma_1 + \beta_2) \frac{d^2 v}{dy\,dz} + \beta_1 \frac{d^2 v}{dy^2} + \gamma^2 \frac{d^2 v}{dz^2} = \Gamma\Delta \frac{dv}{dt}.$$

Il prouve, § XXIII, qu'un système d'axes rectangulaires, et un seul, permet de réduire le premier membre de cette équation à ses trois premiers termes; qu'en prenant ce système particulier pour celui des (x, y, z), on a nécessairement

$$\gamma_1 = -\beta_2, \alpha_2 = -\gamma, \beta = -\alpha_1;$$

d'où résulte en définitive l'équation qui régit V :

$$\alpha \frac{d^2 v}{dx^2} + \beta_1 \frac{d^2 v}{dy^2} + \gamma_2 \frac{d^2 v}{dz^2} = \Gamma\Delta \frac{dv}{dt},$$

équation sans terme du premier degré. C'est celle d'un ellipsoïde rapporté à ses trois axes.

L'expression de chaque flux parallèle à l'un des axes renferme à la fois une variation normale et deux tangentielles.

Il n'en est plus de même dans le cas de l'égalité symétrique, si commune dans les milieux cristallisés. Dans ce cas, la conductibilité a la même valeur pour les deux sens opposés, sur une même direction; il en résulte les égalités

$$\beta_2 = \gamma_1 = \lambda, \quad \alpha_2 = \gamma = \mu, \quad \beta = \alpha_1 = \nu,$$

et les expressions générales des flux coordonnés prennent la forme

$$\omega_x\, dt \left(-\alpha \frac{dv}{dx} - \nu \frac{dv}{dy} - \mu \frac{dv}{dz}\right)$$

$$\omega_y\, dt \left(-\nu \frac{dv}{dx} - \beta_1 \frac{dv}{dy} - \lambda \frac{dv}{dz}\right)$$

$$\omega_z\, dt \left(-\mu \frac{dv}{dx} - \lambda \frac{dv}{dy} - \gamma_2 \frac{dv}{dz}\right).$$

Dans ce cas, on peut poser

$$-\nu \frac{dv}{dy} - \mu \frac{dv}{dz} = 0; \quad -\nu \frac{dv}{dx} - \lambda \frac{dv}{dz} = 0; \quad -\mu \frac{dv}{dx} - \lambda \frac{dv}{dy} = 0;$$

les expressions précédentes deviennent

$$\omega_x dt \left(-\alpha \frac{dv}{dx}\right)$$

$$\omega_y dt \left(-\beta \frac{dv}{dy}\right)$$

$$\omega_z dt \left(-\gamma \frac{dv}{dz}\right)$$

et la différentiation

$$\frac{d\Omega_x}{dx} + \frac{d\Omega_y}{dy^2} + \frac{d\Omega_z}{dz^2} = \Gamma\Delta \frac{dv}{dt}$$

donne encore

$$\alpha \frac{d^2 v}{dx^2} + \beta \frac{d^2 v}{dy^2} + \gamma \frac{d^2 v}{dz^2} = \Gamma\Delta \frac{dv}{dt}.$$

Alors les x, y, z sont rapportés au système d'axes rectangulaires, qui annule les variations tangentielles.

Suivant les directions des trois axes principaux de cet ellipsoïde, les flux ont des expressions où n'entrent que des variations normales.

Si l'on pose encore

$$\alpha = qa^2, \quad \beta = qb^2, \quad \gamma = qc^2,$$

l'équation devient définitivement

$$a^2 \frac{d^2 v}{dx^2} + b^2 \frac{d^2 v}{dy^2} + c^2 \frac{d^2 v}{dz^2} = \mathrm{K} \frac{dv}{dt}.$$

Dans le cas de l'égalité symétrique, on peut dire aussi que l'expression d'un flux parallèle à l'un des axes de l'ellipsoïde est analogue à celle d'un flux qui parcourt un corps solide homogène non cristallin, dans une direction quelconque.

Or, quand il s'agit d'un corps homogène non cristallin, tous les flux élémentaires, ne contenant que la variation normale de la température, admettent l'expression

$$\omega\, dt\, q \frac{v - v_n}{n},$$

ω étant l'étendue de l'élément;

n l'accroissement de la normale à l'élément ω;

V la température au centre M de cet élément ;
v_n la température à l'extrémité de la très-petite ligne n ;
q la conductibilité alors constante.

Cette expression est applicable aussi aux trois flux coordonnés principaux, qui possèdent l'égalité symétrique ; elle paraît exclue du cas général.

Dans ce dernier cependant, on peut encore mettre le flux élémentaire sous la forme

$$\omega\, dt\, \rho \frac{v - v_l}{l};$$

mais à une condition, c'est que ρ représentera une conductibilité, qui sera dirigée non pas suivant la normale, mais suivant une direction l oblique à l'élément ω. Cette droite l faisant avec les axes des angles dont les cosinus sont M', N', P, on pourra en effet déterminer ces cosinus et la longueur ρ, de façon à laisser au flux la forme simple

$$\omega\, dt\, \rho \frac{v - v_l}{l},$$

v_l étant la température à l'extrémité de la petite ligne l.

Les lieux des extrémités des conductibilités obliques aux divers éléments qu'elles relient à la source de chaleur forment un ellipsoïde, que Lamé appelle des conductibilités, et dont les axes diffèrent généralement, et par leurs grandeurs relatives, et par leur direction, de ceux de l'ellipsoïde principal.

Lorsque le milieu possède l'égalité symétrique, cet ellipsoïde des conductibilités a ses axes dirigés comme ceux de l'ellipsoïde principal, mais proportionnels en grandeur aux carrés de ces derniers.

Examinant ce qui doit se passer pour les cristaux du système cubique, privés de l'égalité symétrique, Lamé démontre que l'ellipsoïde des conductibilités est un ellipsoïde de révolution planétaire. La cristallisation n'exclut donc pas les propriétés qui peuvent dépendre de l'exis-

tence des coefficients (λ, μ, ν), entre autres l'électrisation par la chaleur.

Comme M. Delafosse l'a démontré, les pôles *électriques,* de noms contraires, que l'on voit apparaître aux deux extrémités d'une même direction dans un cristal quand on vient à en élever la température, sont une conséquence de la dissymétrie cristalline de ces extrémités ([1]).

Résumé. — En résumé, lorsque l'on échauffe un point d'un corps, la chaleur se transmet dans la masse. Une partie de la chaleur traverse instantanément, comme la lumière, certains corps appelés pour cette raison *diathermanes;* la plus grande partie se communique plus lentement de proche en proche, d'une molécule à l'autre. On appelle *coefficient de conductibilité intérieure* d'une substance la quantité de chaleur qui, dans l'unité de temps, traverserait l'unité de surface d'une section parallèle aux bases dans une masse de cette substance, de largeur indéfinie, en supposant que l'épaisseur de cette section soit égale à l'unité, en même temps que ses faces sont maintenues à des températures différentes de 1 degré. Si la source de chaleur continue longtemps son action, la masse devrait s'échauffer indéfiniment; cependant, au bout d'un temps assez court, elle prend un état stationnaire; les tranches qui la composent perdent alors par le rayonnement de leur surface dans l'air qui les entoure, et au contact de cet air, autant de chaleur qu'elles en reçoivent. On est convenu d'appeler *coefficient de conductibilité extérieure* la quantité de chaleur perdue par l'unité de surface, dans l'unité de temps, pour une différence de 1 degré entre la température du corps et celle du milieu ambiant.

Les lois du refroidissement montrent que la conductibilité extérieure dépend du pouvoir émissif du corps et du

---

([1]) M. Delafosse, *Mémoire sur la Cristallisation*, inséré au t. VIII des *Savants étrangers*.

pouvoir absorbant du milieu. En recouvrant d'un même enduit les différentes substances, comme Ingenhouz, ou les différentes directions du même corps, comme de Senarmont, il est évident qu'on leur donne à toutes le même pouvoir émissif. Si on les place toutes dans le même milieu, celui-ci exerce sur elles le même pouvoir absorbant.

Ces principes étant posés, portons à une température élevée d'un nombre de degrés v_0 au-dessus de celle de l'enceinte, un point d'un plan cristallin, recouvert d'une matière fusible à une température plus petite que v_0; nous verrons une partie de l'enduit fondu, et la région fondue séparée de celle qui ne l'est pas par une courbe. Lorsque la courbe acquiert son maximum, elle perd par conductibilité extérieure ce qu'elle reçoit par conductibilité intérieure. On peut appliquer à un axe de cette courbe la formule connue et démontrée dans les Traités de Physique

$$v = \mathrm{M}e^{ax} + \mathrm{N}e^{-ax}; \tag{1}$$

v est la température d'un point dont la distance au centre calorifique est x.

$$a = \sqrt{\frac{rp}{ks}}.$$

Dans cette dernière équation,

k est le coefficient de conductibilité intérieure;
r est celui de conductibilité extérieure;
p périmètre d'une section de la file exposée au refroidissement;
s la section de la file.

Si l'on ne cherche que les rapports des conductibilités thermiques dans des matières très-peu conductrices et peu épaisses, il est facile d'éliminer les constantes.

En effet, au point où la température est v_0, au centre de la courbe, $x = 0$, l'équation (1) devient

$$v_0 = \mathrm{M} + \mathrm{N}. \tag{2}$$

Considérons maintenant, sur un axe de la courbe, un point de la file situé à l'extrémité de la plaque, lorsque la température en devient stationnaire, on a

$$-ks\frac{dv}{dx} = rsv; \tag{3}$$

car, en ce point, le flux de chaleur est, comme on le sait, $-k\frac{dv}{dx}$, pour les substances athermanes, et la perte par conductibilité extérieure est mesurée par rsv.

L'équation (3) équivaut à

$$+k\frac{dv}{dx} + rv = 0. \tag{4}$$

Remplaçant v et $\frac{dv}{dx}$ par leurs valeurs tirées de (1), en supposant que M et N n'aient pas varié de v_0 à v, on a

$$M(r+ak)e^{al} + N(r+ak)e^{-al} = 0. \tag{5}$$

De cette équation et de (2) l'on tire aisément

$$M = \frac{v_0(r-ak)e^{-al}}{(r-ak)e^{-al} - (r+ak)e^{al}}.$$

Si, dans $a = \sqrt{\frac{rp}{ks}}$, s est assez petit pour que $\frac{1}{e^{al}}$ soit sensiblement nul, M l'est aussi, et l'équation (2) se réduit à $v_0 = N$, ce qui donne pour (1)

$$v = v_0 e^{-ax}.$$

Pour l'autre axe de la courbe sur la plaque, on aurait

$$v' = v_0 e^{-a'x'},$$

et si l'on compare précisément les extrémités des deux axes sur une courbe isotherme, on peut écrire

$$v_0 e^{-ax} = v_0 e^{-a'x'}, \quad ax = a'x',$$

d'où

$$x^2\frac{rp}{ks} = x'^2\frac{rp}{k's}; \quad \text{d'où enfin} \quad \frac{x^2}{x'^2} = \frac{k}{k'}.$$

La diminution de la conductibilité k tend aussi à rendre nulle la valeur de M.

Ici se présente la question de la température de la source calorifique.

Par cela même que les cristaux conduisent assez peu la chaleur, il faut avoir recours à des excès de température, qui sortent généralement des limites où la loi de Newton peut être considérée comme rigoureusement applicable; or, dans ce cas, M. Gouillaud a constaté expérimentalement (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 57) que, si l'on donne à l'équation (1), au moyen de la relation (2), la forme

$$v = \mathrm{M}(e^{ax} - e^{-ax}) + v_0 e^{-ax},$$

1° le coefficient M varie, dans les barres métalliques, proportionnellement à l'excès de la température de la source sur celle de l'enceinte; et 2° il décroît en progression par quotient, lorsque la longueur de la barre croît en progression par différence.

De Senarmont a observé, il est vrai, qu'en échauffant une plaque de gypse, au moyen d'une tige métallique qui la traverse, on obtient deux ellipses, l'une produite par le gypse altéré, l'autre par les contours de la cire fondue, et que les deux systèmes d'ellipses ont la même orientation et les mêmes longueurs relatives.

J'ai abordé l'étude de cette question importante; j'ai même déjà remarqué que les axes de conductibilité thermique diffèrent sensiblement pour leur orientation aux différentes températures, dans plusieurs cristaux des systèmes à deux axes optiques et à base inclinée. Mais je me suis proposé d'abord d'étendre les études de de Senarmont au plus grand nombre de corps possible, et d'y rechercher une caractéristique générale des espèces, capable de suppléer dans les matières opaques à l'absence des caractères optiques.

DEUXIÈME PARTIE.

EXPOSÉ DE MES EXPÉRIENCES.

—

CHAPITRE PREMIER.

Description des appareils.

J'ai, pour ces deux questions, imaginé un assez grand nombre d'appareils; j'ai fait représenter dans les *Pl. I* et *II* ceux qui ont définitivement servi à mes expériences.

Le premier, *Pl. I, fig.* 1 et 2, me sert pour les plaques de direction quelconque, que leur fragilité ne permet pas de percer d'un trou; les bons résultats que j'en ai obtenus m'ont engagé à m'en servir d'une manière plus générale pour un grand nombre de cristaux que je voulais conserver intacts.

Les *fig.* 1, 2, 3 et 4 de la *Pl. II* représentent des appareils que j'ai employés pour des plaques percées. Les premières concernent les expériences où la source calorifique ne peut pas dépasser 100 degrés; la *fig.* 4, *Pl. II*, représente une disposition qui permet d'élever autant que l'on veut la température de la source.

J'ai recouvert mes plaques, non plus de cire, mais de graisse fondue, et je les chauffe pour cela dans une étuve, d'où je les retire aussitôt qu'elles sont tièdes. J'y laisse tomber quelques gouttes de graisse fondue; j'étale la graisse au moyen d'un pinceau, et j'en retire l'excès au moyen de papier à filtre, avec lequel je balaye la surface de la plaque. Lorsque la plaque n'est pas trop chaude, elle exerce sur la graisse une assez grande adhérence pour que le papier à filtre y laisse un enduit mince et uniforme. J'ai quelquefois employé de la graisse dissoute dans l'éther ou le sulfure de carbone.

Description des Planches.

(*Pl. I.*)

L'appareil, *fig.* 1 et 2, est destiné à produire l'ellipse des conductibilités sur une face quelconque non percée.

Il faut avoir soin que la plaque soumise à l'expérience soit bien horizontale. Dans la grande majorité des cas, j'ai fait usage de plaques à faces parallèles. Il suffit alors de les poser sur un plan horizontal pour que leurs faces le soient elles-mêmes. Si le cristal n'est pas taillé, on le colle sur une petite lame de verre au moyen de cire molle, et l'on arrive facilement à donner à sa face supérieure la direction horizontale; ce que l'on peut vérifier, en le promenant sur une plaque de verre bien plane, au-dessous d'une pointe fixe descendue à la hauteur d'un point de la face supérieure du cristal; pour que celui-ci soit bien parallèle au plan du verre, il suffit évidemment que ses points affleurent tous l'extrémité inférieure de la pointe.

L'appareil destiné à chauffer la plaque est représenté en position dans la *fig.* 1, et en coupe dans la *fig.* 2.

a, *a* désignent deux fils de cuivre rouge d'environ 1 $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre.

Chacun de ces fils, deux fois recourbé, s'engage par une de ses extrémités verticales dans l'un des cylindres *b*, et s'y trouve pressé intérieurement au moyen de

c, vis de pression.

L'autre extrémité des fils *a*, *a* est creusée en tube, et, dans cette cavité, s'engage

d, un fil de platine.

Les deux fils *d*, *d* se replient, se rapprochent et sont soudés ensemble à leur extrémité supérieure dans

e, petite boule de platine.

Les deux cylindres *b*, *b* s'attachent à

f, *f*, petites plaques de cuivre vissées elles-mêmes sur
g, pièce en ivoire qui glisse le long de
l, support monté sur des vis calantes.
k, vis de rappel, qui sert à élever ou à abaisser la pièce *g* et tout ce qui s'y rattache.

Dans les cylindres *b*, *b* s'engagent en outre

h, *h*, fils conducteurs communiquant avec les deux pôles d'une pile carrée de 1, 2 ou 3 éléments,
i, *i*, vis de pression, qui servent à presser les parties des piles *h*, *h* en contact avec les cylindres *b*, *b*.

On voit donc que le courant arrive par un des fils *h*, passe dans l'un des cylindres *b*, de là dans les fils *a*, *a*, dans le fil de platine *d*, dans le second cylindre *b*, le second fil *h*, et retourne à la pile.

Généralement, et surtout pour les silicates, j'ai porté le fil de platine au rouge; ce qui a beaucoup moins d'inconvénient qu'on ne le croirait au premier abord, parce que la chaleur se transforme presque immédiatement dans la pierre en chaleur obscure.

m est le second support. Il porte
n, un anneau avec vis de pression, au moyen duquel on peut abaisser ou élever
o, un écran formé de deux disques de métal dans l'appareil actuel. J'ai d'abord employé deux disques d'ivoire; mais j'étais obligé de les faire changer après deux ou trois expériences, parce qu'ils étaient carbonisés irrégulièrement sur leurs bords intérieurs par le fil de platine. J'ai préféré employer le cuivre, en ayant soin de laisser un certain intervalle de temps entre les expériences successives. Enfin j'ai souvent employé un écran d'eau courante, qui sera décrit *Pl. II, fig.* 1 et 2, *i*.
p est une vis de rappel qui sert à élever ou à abaisser lentement

q, le plan de verre sur lequel on pose la plaque de verre soumise à l'expérience. Les vis calantes de support *m* permettent de rendre parfaitement horizontal le plan de verre *q*.

Enfin, le long du support *m*, on voit

, vis de pression qui peut maintenir à une hauteur convenable

s, un disque annulaire sur lequel on place

t, petite cuve à double fond.

Dans l'enveloppe tubulaire extérieure de cette cuve, on peut mettre un liquide, et former ainsi autour du cristal une enceinte à température constante.

Les vis de rappel *p* et *k* ont pour but d'amener la plaque posée sur *q* à toucher la boule de platine *e* sans pression.

Les vis calantes permettent de placer le plan *q* bien horizontal, et de rendre les deux fils *d* aussi symétriques que possible, relativement à la verticale.

L'appareil, *Pl. II*, *fig.* 3, sert à produire les ellipses des conductibilités au moyen d'une source calorifique maintenue à une température inférieure à 100 degrés. Il n'est employé que pour des plaques percées.

a est un tube de verre, ou mieux de métal, fermé à sa partie supérieure, sur laquelle on visse

b, une pointe de cuivre rouge qui traverse la plaque.

c est un bouchon de liége qui ferme le tube en bas ; il est traversé par trois tubes de verre, *d*, *e*, *e*.

d, l'un des tubes, amène de la vapeur d'eau.

e, *e*, les deux autres, remportent cette vapeur après qu'elle est venue échauffer le tube et la pointe.

f, ballon qui fournit la vapeur d'eau, et que l'on chauffe avec un fourneau ou une lampe à alcool.

g, anneau qui enveloppe un bouchon percé dans lequel est maintenu le tube *a*; il se rattache au support *m*,

lequel n'a pas été dessiné, au moyen d'une tige rigide qui se visse dans un filet pratiqué en *h* dans cet anneau *g*.

(*Pl. II, fig.* 1 et 2.)

Cet appareil a la même destination que celui de la *fig.* 3, *Pl. II.* Il m'a paru plus commode pour les plaques trop grandes ou trop lourdes.

a est une cuve, une espèce de petite chaudière, munie latéralement de

b, tube qui montre le niveau de l'eau à l'intérieur de la cuve.

c, tube qui emmène la vapeur d'eau formée.

d, bouchon fermant l'ouverture par laquelle on remet de l'eau dans la cuve.

e, cavité intérieure où l'on met du sable autour de

f, cylindre massif en cuivre rouge, lequel repose sur le sable, et sur lequel on visse à l'extrémité supérieure

g, pointe en cuivre rouge qui traverse

h, la plaque percée soumise à l'expérience.

i est un écran formé d'une boîte creuse très-plate qui porte

k, *k'*, deux tubes latéraux. *k*, l'un des tubes, communique avec un flacon de Mariotte; *k'*, le second tube, emmène l'eau qui a traversé l'écran avec une vitesse constante et facile à régler, de façon que la plaque ne ressente pas l'influence de la chaleur envoyée par la cuve.

l, flacon disposé à la façon des vases dits de Mariotte.

(*Pl. II, fig.* 4.)

Petit appareil qui permet de faire varier la température de la source calorifique pour les plaques percées.

a, petit cylindre de cuivre où pénètre

b, le fil conducteur d'une pile.

On peut y engager en outre :

c, un fil de platine qui traverse

d, la plaque.

Si l'on applique l'extrémité du second conducteur de la pile sur

e, l'extrémité du fil *c*, on forme le courant et la pointe de platine s'échauffe.

i, *k*, *k* désignent l'écran d'eau et ses appendices décrits aux deux figures précédentes.

(*Pl. I*, *fig.* 3.)

a est un cercle divisé en 360 degrés, dont 19 correspondent aux 20 divisions du vernier *b*. Il est porté sur trois vis calantes ; il tourne autour d'un axe vertical. Les vis reposent sur le fond de petits trous pratiqués dans

b, support qui est entraîné par

c, vis micrométrique.

Cette vis est mise en mouvement au moyen de

d, manivelle qui emporte en même temps

e, un cercle divisé vertical, qui glisse en tournant le long d'un vernier fixe *f*, dont le zéro sert de point de repère.

La vis tourne autour d'un axe horizontal, sur des coussinets pratiqués dans *g*, *g*, *g*, bâtis en fonte, supportés par quatre pieds qui reposent sur une planche en bois *h*.

Aux bâtis est fixé un gros cylindre de métal sur lequel on peut, au moyen de la vis *i*, fixer la branche horizontale d'une pièce en métal coudée, dont la branche verticale *k* est entaillée d'une rainure où l'on fait glisser l'extrémité

l d'une barre métallique de section rectangulaire ; sur cette barre elle-même, on peut promener au moyen d'un manchon

m, qui le supporte,

n, un microscope à long foyer, dont le grossissement est de quatre à cinq fois le diamètre, mais dont le champ est assez vaste pour embrasser une partie notable des courbes à observer.

Au foyer de l'oculaire du microscope se croisent deux fils rectangulaires, qui permettent de fixer successivement les deux extrémités de la longueur que l'on mesure. On compte le nombre de tours que l'on a fait exécuter à la vis micrométrique, dont le pas est de $\frac{1}{2}$ millimètre. Le cercle divisé en cent parties, le vernier en vingt permettent d'atteindre à une précision qui dépasse les erreurs provenant des irrégularités des courbes elles-mêmes ([1]).

Quant au cercle horizontal a, il aide, comme on le voit, à mesurer les angles plans.

Je dois remercier M. Ruhmkorff, M. Duboscq, M. Lutz du concours qu'ils m'ont prêté dans l'exécution de mes appareils; et M. Lutz, en particulier, de la précision qu'il a mise dans la taille de mes plaques.

Je vais exposer maintenant les résultats que j'ai obtenus. Comme on l'a vu plus haut, les axes des ellipses données par ces expériences sont toujours proportionnels aux racines carrées des nombres qui mesurent les conductibilités de même direction.

CHAPITRE II.

Résultats pour les différents systèmes.

§ 1. — Système cubique.

La théorie et l'expérience démontrent que les cristaux de ce système possèdent la même conductibilité thermique dans tous les sens, de sorte que la surface des conductibilités devient un sphéroïde.

De Senarmont l'a vérifié sur la pyrite, la blende, la galène, la fluorine, l'alun potassique.

J'ai répété ces observations sur plusieurs de ces espèces

([1]) J'ai préféré au cathétomètre dont avait fait usage de Senarmont ce petit instrument plus commode, analogue à celui que M. Desains a employé pour la mesure des diamètres des anneaux colorés de Newton.

et sur quelques autres du même système, qui me paraissaient mériter une recherche spéciale.

J'ai fait tailler deux plaques de pyrite, parallèles, l'une aux faces du tube, l'autre à celles du dodécaèdre pentagonal; j'ai obtenu des cercles. Il en a été de même pour des plaques de blende, parallèles aux faces du clivage, celles du dodécaèdre rhomboïdal, ou de plaques de la même substance, parallèles aux faces du tétraèdre régulier. Dans la blende, l'observation n'est pas facile; car on a beau prendre des plaques un peu larges, la chaleur met un certain temps, il est vrai, à manifester son action sur la graisse qui enduit la plaque; mais cette action se fait sentir sur toutes les parties de la plaque en même temps, et, que la température y soit basse ou élevée, la graisse solidifiée y devient partout visqueuse, et enfin liquide, avant que l'on ait pu y saisir la courbe d'équilibre.

J'ai obtenu également des cercles sur des plaques d'alun ammoniacal, même sur celles que j'ai fait tailler dans des cristaux que j'ai préparés au moyen d'une dissolution saturée d'acide chlorhydrique; on sait, d'après les expériences de Beudant [1], que les cristaux d'alun qui s'y déposent ajoutent à leurs faces octaédriques celles du dodécaèdre pentagonal, et, d'après mes propres expériences, que l'acide chlorhydrique y développe par érosion ces mêmes facettes hémiédriques [2].

§ 2. — Système quadratique.

Anatase. Ti O^2. *Acide titanique.* — L'anatase et le rutile ne donnent que de l'acide titanique. Ces deux espèces minérales, malgré leur composition, identique au point de vue de la qualité, comme de la quantité relative de leurs

---

(1) Beudant, *Traité de Minéralogie*, 2e édition, livre I, p. 190.
(2) Jannettaz, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, p. 3; 1870.

éléments, cristallisent sous des formes qui dérivent de deux espèces bien distinctes d'octaèdres droits à base carrée. L'octaèdre fondamental de l'anatase est composé de faces b^1, inclinées l'une sur l'autre de 136°30′ à la base ; les autres, b^5, a^2, en découlent suivant des lois simples de dérivation, tandis que les tangentes des angles formés par les faces de ces octaèdres n'ont aucun rapport simple avec celles des angles qui mesurent les inclinaisons des faces dans les formes du rutile. Les clivages dans l'anatase sont de deux sortes : les uns sont parallèles aux faces de l'octaèdre b^1 ; l'autre, unique en son genre, est horizontal ou parallèle à la base. Les cristaux sont en général fort petits; j'ai pu cependant observer une ellipse sur une face de l'octaèdre b^1 ; elle avait son grand axe horizontal.

Rutile. Acide titanique. TiO^2. — La forme primitive du rutile est un prisme droit à base carrée, dont la base et la hauteur sont dans le rapport $\frac{25}{16}$. Dans ce cas, les faces b^1 font entre elles 129° 2′ à la base.

Sur une face m d'un cristal des États-Unis, j'ai trouvé pour rapport des axes 1,26 et 1,24 ; sur un cristal du Piémont qui me paraît plus pur, la moyenne de quatre mesures était 1,25. Le rapport inverse, celui de l'axe horizontal au vertical, est 0,8.

Le carré de 1,25 est 1,5625 et le quotient de $\frac{25}{16} = 1,5625$.

Cette coïncidence mérite d'être indiquée.

Dans le rutile, le rapport des coefficients de conductibilité est inverse de celui des dimensions de la forme primitive adoptée jusqu'ici.

Les clivages sont parallèles aux pans du prisme et au grand axe de l'ellipsoïde.

Cassitérite. Bioxyde d'étain ou acide stannique SnO^2. — Une plaque taillée parallèlement à l'axe m'a fourni, à des époques très-différentes, plusieurs rapports

dont la moyenne serait 0,79 ; les écarts varient de 0,8 à 0,78. La conductibilité suivant l'axe vertical est prise pour unité.

Le prisme d'où l'on dérive les formes de cette espèce a pour hauteur 1, et pour base à peu près 1,5.

Le rutile et la cassitérite, géométriquement isomorphes, ont aussi le même signe thermique, et leurs axes de conductibilité ont à peu près le même rapport.

Zircon, $ZiO^2 SiO^2$. — Mélange isomorphique de silice et de zircone. La base et la hauteur du prisme primitif sont entre elles dans le rapport 1,1042. Le caractère optique et le caractère thermique, au point de vue de la conductibilité, ont le même signe. J'ai trouvé 0,905 pour rapport des axes de conductibilité dans le zircon jargon ; 0,894, dans l'hyacinthe : les carrés de ces nombres seraient 0,809 et 0,799, l'axe vertical étant pris comme toujours pour unité.

C'est donc l'axe vertical qui est le plus grand ici, comme dans la cassitérite et le rutile.

Idocrase :

$$(MaO, FeO, MnO, KO)^3 (Al^2O^3, Fe^2O^3) (SiO^2)^3.$$

(BERZÉLIUS.)

$$(MaO, FeO, MnO, KO)^{18} (Al^2O^3 Fe^2O^3)^4 (SiO^2)^{15}.$$

(RAMMELSBERG.)

L'idocrase cristallise en prismes droits à base carrée, dont la hauteur est 1, et la base 2,633, en appelant b^1 la face de l'octaèdre inclinée de 159°,12′ sur la base du prisme.

La double réfraction est faible dans cette espèce, dont les indices varient de 1,719 à 1,722, pour le rayon ordinaire, et de 1,717 à 1,720 pour l'extraordinaire. Les cristaux sont optiquement négatifs.

D'après de Senarmont, le grand axe de l'ellipsoïde des conductibilités serait horizontal, et le petit parallèle à l'axe de figure ; les rapports seraient 0,943 pour l'idocrase

du lac Baïkal, et 0,885 pour celle du Piémont. J'ai observé constamment le contraire. Le grand axe des conductibilités est vertical, et la moyenne de mes mesures assez nombreuses est de 1,0484 pour la wilouïte, et de 1,053 pour l'idocrase des Alpes. Le rapport de l'axe horizontal à celui de la hauteur est donc d'environ 0,95.

Cette espèce se clive, mais difficilement, le long des faces du prisme direct et du prisme inverse ; plus difficilement encore suivant les bases.

Paranthine des États-Unis : Silicate d'alumine et de chaux, de soude, de magnésie et de potasse, $(RO)^6 (R^2O^3)^4 (SiO^2)^{15}$? — La base et la hauteur du prisme sont entre elles comme 2,277 et 1, en appelant b^1 l'octaèdre, dont les faces font des angles de 156° 17′ avec la base du prisme, dont elles remplacent les arêtes horizontales. Le signe optique est négatif. Sur une plaque percée, j'ai obtenu à 90 degrés les rapports 1,197, 1,2, 1,18, dont la moyenne est 1,192, et sur une plaque non percée, à l'aide de mon petit appareil électrique, des rapports généralement plus faibles, dont la moyenne n'est que de 1,15. L'axe vertical étant pris pour unité, on a les rapports inverses 0,839 pour la température de 90 degrés, et 0,869 pour la température du rouge blanc.

Apophyllite, $(\dot{Ca}, \dot{K})^4 \ddot{Si}^7 + 7\dot{H}$. — J'ai opéré sur un prisme droit à base carrée, de Suède. Le clivage parallèle à la base y est des plus nets. L'ellipse était fortement déprimée perpendiculairement aux bases.

§ 3. — Système rhomboédrique.

Toutes les fois que j'exprimerai le rapport des axes d'une section principale de l'ellipsoïde des conductibilités, je prendrai pour unité l'axe de l'ellipsoïde, dirigé parallèlement à l'axe de plus grande symétrie, axe vertical des

cristallographes, axe optique des physiciens, que j'appellerai simplement l'axe, par abréviation.

Pour plusieurs espèces, le *carbonate de magnésie*, la *pennine*, je n'ai pu me procurer que des plaques à faces inclinées sur l'axe, et je me suis contenté provisoirement du calcul pour déterminer le rapport des axes d'une section principale, ou parallèle à l'axe. Ces nombres calculés ne devront être regardés comme certains que lorsqu'ils auront été observés directement sur des plaques à faces parallèles. Mais ce qui me porte à les regarder comme très-probables, c'est que, dans plusieurs espèces assez abondantes et assez bien cristallisées, j'ai pu calculer ces rapports et les comparer à ceux que donne l'observation immédiate. L'accord est assez grand pour que j'admette comme suffisamment approchés les nombres que je ne pouvais obtenir que du calcul, sans autre vérification possible pour le moment. En tous cas, la situation relative du grand et du petit axe n'est pas douteuse.

J'ai donc eu d'abord à résoudre le problème suivant :

PROBLÈME. — *Étant donnée une ellipse dont les axes sont* ρ *et* 1, *sur la face d'un rhomboèdre dont l'angle dièdre culminant a pour valeur* c, *calculer les rapports des axes de l'ellipse qu'on observerait sur la section principale perpendiculaire à cette face. Cette section, comme on le sait, passe par l'axe de principale symétrie, ou axe principal de l'ellipsoïde de révolution, qui mesure les conductibilités.*

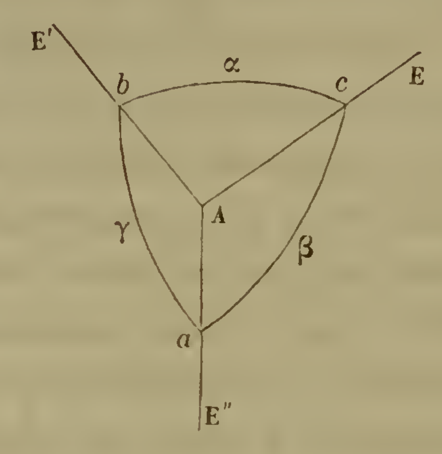
1° Nous chercherons d'abord l'angle plan β qui correspond à l'angle solide c du rhomboèdre.

Dans le triangle sphérique AEE′E″, on a E′AE″ plan perpendiculaire à une face du rhomboèdre E′AE; EAE″ étant la face adjacente

$$\cos\beta = \cot a \cot c, \quad a = \frac{c}{2}.$$

Le même triangle fait connaître l'angle γ formé par l'arête culminante du rhomboèdre avec la face opposée

$$\cos\gamma = \frac{\cos c}{\sin a}.$$

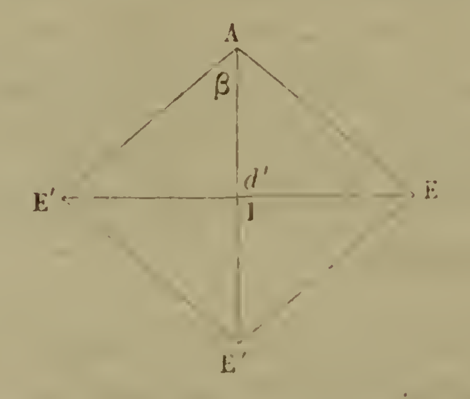


2° Valeur de la diagonale oblique, qui joint un angle culminant à l'angle latéral opposé sur une des faces du rhomboèdre.

Appelons $\frac{d'}{2}$ la ligne $AI = \frac{1}{2} AE'' =$ demi-diagonale,

$$\log\frac{d'}{2} = \log\sin\frac{E}{2}, \quad E = \pi - \beta,$$

en prenant pour unité l'arête du rhomboèdre.



3° Calcul des angles de l'axe principal avec l'arête culminante et avec la projection de cette arête sur la face opposée de l'angle solide dont elle fait partie.

Soient donc : AE A' E'' la section principale ;
$AE = d$ arête du rhomboèdre;

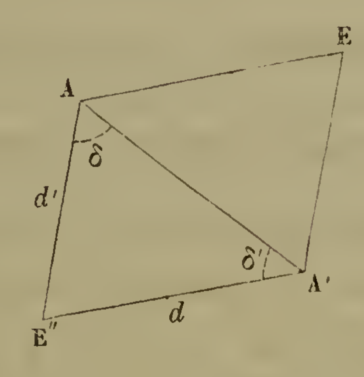
AE'' diagonale oblique de la face $= d'$;

$\delta' =$ angle de l'axe principal et de l'arête d du rhomboèdre;

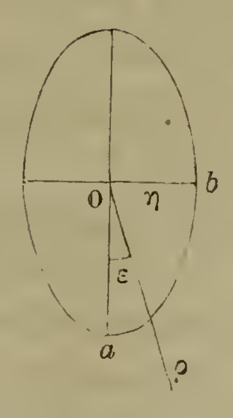
δ angle du même axe et de sa projection d' sur la face

$$\operatorname{tang} \frac{\delta - \delta'}{2} = \frac{d - d'}{d + d'} \cot \frac{E''}{2};$$

$$\frac{\delta + \delta'}{2} = \frac{\gamma}{2}, \quad E'' = \pi - \gamma.$$



4° Calcul de l'un des axes de l'ellipse de la section principale, lorsque l'on connaît le second axe, un rayon vecteur ρ de cette ellipse, et l'angle du rayon ρ et du second axe.



Soient

Oa le grand axe de l'ellipsoïde;

Ob le petit axe;

ρ un rayon secteur;

ε l'angle de ρ avec le grand axe;

η l'angle de ρ avec le petit axe;

$$\eta = \frac{\pi}{2} - \varepsilon,$$

Premier cas $\left\{\begin{array}{l}\text{Données } \rho,\ b,\ \varepsilon.\\ \text{Inconnue } a.\end{array}\right.$

$$\text{Angle auxiliaire } \varphi, \quad \sin\varphi = \frac{\rho\sin\varepsilon}{b},$$

$$\log a = \log\rho + \log\cos\varepsilon - \log\cos\varphi.$$

Deuxième cas $\left\{\begin{array}{l}\text{Données } \rho,\ \varepsilon,\ a.\\ \text{Inconnue } b.\end{array}\right.$

$$\text{Angle auxiliaire } \chi, \quad \cos\chi = \frac{\rho}{a}\cos\varepsilon,$$

$$\log b = \log\rho + \log\sin\varepsilon - \log\sin\chi.$$

Antimoine. — Sur une face du rhomboèdre de 117°8′, donnée par le clivage, on obtient une ellipse de conductibilité, dont les axes sont entre eux dans le rapport de 0,844 à 1, en prenant pour unité l'axe horizontal. Nous appelons axe horizontal de cette face l'intersection de cette face et du plan perpendiculaire à l'axe de principale symétrie que nous plaçons verticalement.

Si nous voulons chercher quelle doit être la longueur de l'axe vertical dans l'ellipsoïde, dont fait partie l'ellipse observée sur la face du rhomboèdre de 117°8′, nous avons à effectuer les calculs suivants.

Nous suivrons la marche générale enseignée par les formules

$$\beta = 108^\circ 15' 12'',$$
$$\gamma = 122^\circ 8' 36'',$$
$$\alpha' = 1,1729,$$
$$\delta = 52^\circ 52' 57''.$$

En posant maintenant

$$a = 1, \quad \rho = 0,844,$$

on a

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2} - 52^\circ 52' 56'' = 37^\circ 7' 3''.$$

Donc

$$\cos\chi = 0{,}844 \cos 37^\circ 71' 3'' = \cos 47^\circ 56' 23'',$$

$$\log b = \log 0{,}844 + \log\sin 37^\circ 7' 3'' - \log\sin 47^\circ 56' 23''$$
$$= \log 0{,}628;$$

0,628 est le rapport de l'axe vertical à l'axe horizontal de conductibilité.

Comme nous faisons égal à 1 l'axe vertical, nous avons pour l'ellipse le rapport inverse, c'est-à-dire 1,591.

Bismuth. — J'ai vérifié dans cette substance l'observation de Matteucci : la conductibilité est plus grande dans la direction normale que dans la direction parallèle à l'axe.

Je n'ai pu mesurer le rapport avec précision, à cause du peu de régularité des contours de la courbe.

Fer oligiste et corindon. — Ces deux espèces sont isomorphes ; elles offrent toutes les deux des variétés clivables suivant les faces d'un rhomboèdre aigu (p) ; mais les axes de conductibilité n'y suivent pas le même ordre de grandeur. Ils ont pour rapport 1,1 en moyenne pour l'oligiste, 0,9 pour le corindon. Les rapports des conductibilités estimées suivant les axes horizontaux, et de celle qui a la direction de l'axe vertical, sont par conséquent de 1,21 pour l'oligiste et de 0,81 pour le corindon. Je dois avouer que, si la position relative du grand et du petit axe me paraît certaine dans le fer oligiste, il n'en est pas de même de leur rapport, parce que les courbes de fusion n'y présentent pas des contours assez nets.

Le sens des conductibilités varie donc ici comme celui des dilatations. M. Fizeau a obtenu en effet 1,008 pour la première espèce, 0,877 pour la seconde.

Tourmalines. Silicoborates d'alumine, de fer et d'oxydes alcalins terreux et alcalins.

Tourmaline noire. — Deux grandes plaques parallèles à l'axe, mais perpendiculaires, l'une à deux faces opposées

du prisme d', l'autre à deux faces du prisme hémimorphe e^2, donnent pour rapport : la première 1,65, moyenne de 12 observations; l'autre 1,163, ce que je regarde comme identique, eu égard aux limites de sensibilité précise où peuvent atteindre des observations de ce genre.

Tourmaline violette. — J'ai obtenu 1,146.

Tourmaline de Gouverneur. — Le rapport est 1,15.

Tourmaline miellée de Windisch Kappel (*Karinthie*). Le nombre oscille entre 1,8 et 1,2; la moyenne me paraît être environ 1,9. D'après Knoblauch (*Poggendorff's Annalen*, t. LXXIV, p. 183 et suiv.), si l'on compare les quantités de chaleur qu'une tourmaline, échauffée par un faisceau de lumière solaire, transmet par diathermanéité parallèlement et perpendiculairement à son axe principal, on obtient 1,58 pour rapport de la quantité qui traverse le cristal parallèlement à celle qui le traverse normalement.

Eudialite. Eucolite [silicozirconate de soude, de chaux, de fer et de manganèse, (NaO, CaO, FeO, MnO) (SiO^2, $ZrO^2)^2$.] — Cette substance est nettement clivable suivant la base a^1, et faiblement suivant les faces a^2 et d^1.

La face d^1 polie donne pour rapport des axes 1,132.

Le plus grand axe est parallèle à la base ou horizontal.

Troostite (silicate de zinc, $ZnO^2\ SiO^2$). — Cette espèce cristallise en rhomboèdres obtus; la variété de Franklin, la seule que j'aie pu examiner, se clive avec facilité, parallèlement aux faces d^1. Le rapport des axes de conductibilité est de 0,854.

Chabasie [silicate hydraté d'alumine et de chaux, $CaO^2\ (Al^2O^3)^2\ (SiO^2)^9$, 14HO]. — La chabasie offre trois directions planes de clivages assez nets, parallèles aux faces d'un rhomboèdre obtus de 94° 46'.

Le groupement des cristaux s'effectuant autour d'un axe perpendiculaire à la base ne doit pas altérer le rapport

des axes. Ce rapport est assez voisin de l'unité. Sur une face du rhomboèdre, j'ai observé le rapport 1,01, en prenant la diagonale oblique de la face pour unité :

$$\beta = 94^\circ 4', \quad \gamma = 96^\circ 15' 24''.$$

La diagonale oblique $d^1 = 1,35888$, en prenant ici l'arête du rhomboèdre pour unité; l'axe fait 38° 1′ avec cette diagonale :

$$\sin\varphi = \frac{\rho \sin\varepsilon}{b} = \frac{1,01 \sin 38^\circ 1'}{1} = \sin 38^\circ 27' 57'',$$

$$\log a = \log 1,01 + \log\cos 38^\circ 1' - \log\cos 38^\circ 27' 57'' = \log 1,016.$$

La valeur du grand axe serait donc 1,016, et le rapport inverse, celui d'un axe horizontal ou vertical, est 0,984.

Pennine. Silicate d'alumine et de magnésie hydraté. — La pennine cristallise en rhomboèdres aigus. L'angle observé sur les gros cristaux est d'environ 63° 15′ (Des Cloizeaux).

Le clivage basique est des plus faciles et très-net.

Il résulte de cet angle que le grand axe est incliné de 12° 9′ 35″ sur la face du rhomboèdre :

$$\beta = 35^\circ 2' 15'',$$
$$\gamma = 30^\circ 50' 30'',$$
$$d' = 1,828;$$

l'angle de la face et de l'axe est 10° 48′ 10″.

Sur une face du rhomboèdre on obtient une ellipse des conductibilités dont les axes sont entre eux dans le rapport 0,643, en faisant = 1 l'axe horizontal.

Prenant cet axe horizontal pour grand axe de l'ellipse d'une section principale, on a

$$\rho = 0,643, \quad a = 1, \quad \varepsilon = \frac{\pi}{2} - 10^\circ 48' 10'' = 79^\circ 11' 50'',$$

$$\cos\chi = \frac{\rho}{a}\cos\varepsilon = 0,643 \cos 79^\circ 11' 50'' = \cos 83^\circ 5' 28'',$$

$$\log b = \log\rho + \log\sin\varepsilon - \log\sin\chi$$
$$= \log 0,6345 = \text{valeur de l'axe vertical.}$$

Le rapport inverse est donc 1,576.

Calcaire (rhomboèdre obtus de 105°5′. Composition chimique $CaO\,CO^2$). — Sur la face *p*, j'ai obtenu le rapport moyen 1,0466; l'axe fait avec la face du rhomboèdre un angle de 45°23′23″ :

$$\sin\varphi = 1,0466 \sin 44°36'37'' = \sin 47°3'56'',$$
$$\log a = \log 1,0466 + \log\cos 44°23'23''$$
$$- \log\cos 47°3'56, \quad a = 1,093.$$

Or j'ai obtenu directement sur des plaques parallèles à l'axe

$$\begin{array}{l} 1,095 \\ 1,09 \\ 1,1 \\ 1,096 \\ \hline \end{array}$$
$$\frac{4,381}{4} = 1,095$$

Le rapport évalué en prenant l'axe vertical pour unité est donc 0,913.

Dolomie. — Sur une plaque de dolomie parallèle à l'axe du cristal, j'ai observé que les axes sont disposés en sens inverse de ceux du calcaire; le grand axe doit être assez faible. J'ai obtenu sur la face *p* une courbe presque circulaire; sur la face parallèle à l'axe, le rapport est pourtant de 1,05.

Giobertite ou *carbonate de magnésie.* — Je n'ai pu avoir de cette espèce que des fragments de clivage provenant d'un cristal de Bruck, en Styrie. Sur une des faces du rhomboèdre, dont l'angle a pour valeur, comme on le sait, 107°25′, j'ai observé une ellipse assez nette; le grand axe y est horizontal, comme dans la dolomie; ce rapport des axes de l'ellipse donnée par la face *p* est 1,037, en prenant pour unité l'axe parallèle à la diagonale oblique :

$$\beta = 103°9'7'',$$
$$\gamma = 111°47'58'',$$
$$d' = 1,1838.$$

Angle de l'axe avec la face du rhomboèdre = 48°54′31″.

On a donc pour le calcul de l'axe vertical :

$$\text{Données} \ldots\ldots\ldots \quad \frac{\rho}{a} = 0,97,$$

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2} - 48^\circ 54' 31'' = 41^\circ 5' 29'',$$

$$\cos\chi = \frac{\rho}{a} \cos 41^\circ 5' 29'',$$

$$\log b = \log \rho + \log \sin \varepsilon - \log \sin \chi = \log 0,9343.$$

Le rapport inverse est environ 1,07, l'axe vertical étant pris pour unité.

Sidérose, $FeO\,CO^2$ (rhomboèdre obtus de 107°). — Sur la face p donnée par le clivage dans un rhomboèdre de fer carbonaté pur, j'ai obtenu une ellipse dont l'axe parallèle à la diagonale oblique est à l'axe horizontal dans le rapport de 1 à 1,042. Telle est du moins la moyenne de 11 mesures dont les écarts les plus grands n'atteignent pas le chiffre des centièmes :

$$\beta = 103^\circ 4' 30'',$$
$$\gamma = 111^\circ 19' 42'',$$
$$d = 1,1896.$$

L'angle de l'axe et de la face $p = 48^\circ 26' 05''$.

On a donc $0,959 = \frac{1}{1,042}$ pour rapport de la conductibilité horizontale à celle qui caractérise la diagonale oblique, et l'angle de cette diagonale avec le plan horizontal est de $41^\circ 33' 55''$:

$$\cos\chi = \frac{\rho \cos\varepsilon}{a} = 0,959 \cos 41^\circ 33' 55'' = \cos 44^\circ 8' 55'',$$

$$\log b = \log 0,9135.$$

Le rapport de l'axe vertical à l'axe horizontal est de

$$\frac{1}{0,9135} = 1,09.$$

Mésitinspath. — Cristal des Alpes à clivages nets, rhomboédriques, mutuellement inclinés sous des angles de 107° 14′. Mes analyses chimiques m'y ont fait reconnaître 1 équivalent de carbonate de fer et 2 de carbonate de magnésie.

J'y ai fait tailler une plaque parallèle à l'axe, et j'ai produit sur cette plaque une courbe de fusion assez nette et de forme elliptique, au moyen de l'appareil, *fig.* 1 et 2, *Pl. I.*

L'ellipse a son grand axe horizontal, et le rapport de cet axe au vertical est de 1,06, comme moyenne de mesures effectuées sur trois courbes produites l'une après l'autre. Je suis donc porté à croire que l'angle que j'ai obtenu par le calcul pour le carbonate de magnésie, au moyen du rapport observé sur une face rhomboédrique, est un peu trop fort. On voit que le rapport de l'axe horizontal au vertical est bien voisin de 1,06 pour la sidérose, le carbonate de magnésie et le mésitinspath.

Phosphate de chaux. Apatite, $3(CaO^3PhO^5)+Ca(Cl,F)$. Dirhomboèdre de 80° 26′. — De là on dérive un prisme hexaèdre régulier, dont la base et la hauteur sont dans le rapport de 10 : 7.

Clivages parallèles à la base et aux pans (tous imparfaits).

Une face du prisme a été polie. On y observe le rapport 1,0378 entre les axes de l'ellipse des conductibilités, dont le grand axe est parallèle à l'axe cristallographique.

Phosphate de plomb. — Un cristal de la variété brune a donné 1,0275 pour rapport; et, sur un second de la variété verte, on a trouvé un rapport peu éloigné du précédent : 1,027.

L'apatite et la pyromorphite, chimiquement et cristallographiquement isomorphes, le sont aussi au point de vue thermique. Le caractère thermique et le caractère optique ont dans les deux espèces des signes opposés.

Quartz, $Si O^2$. — Je n'ai pu trouver jusqu'ici aucune dissymétrie dans les deux moitiés des ellipses, que l'on peut observer sur les faces du prisme, ou sur celles de la pyramide, pas plus que sur une face artificielle perpendiculaire à la base, ou sur une face parallèle à l'axe et tangente à l'une des arêtes verticales. Les faces de la pyramide m'ont donné 1,108 en moyenne, aussi bien la face p que la face $e^{\frac{1}{2}}$; deux plaques parallèles à l'axe m'ont fourni les rapports 1,314 et 1,31, en moyenne 1,312, nombre identique à celui qu'a trouvé de Senarmont. Dans un quartz enfumé chauffé à 100 degrés, j'ai obtenu cependant un rapport plus considérable, celui de 1,32, et depuis 1,34.

§ 4. — SYSTÈME ORTHORHOMBIQUE.

Nous appellerons, avec la plupart des cristallographes français, p la base du prisme primitif, m ses quatre pans ou faces latérales verticales, h^1 les deux faces verticales tangentes aux arêtes obtuses, g^1 les deux faces verticales tangentes aussi aux arêtes aiguës du prisme, c l'axe vertical perpendiculaire aux deux bases; a l'axe perpendiculaire aux deux faces h^1, b l'axe perpendiculaire aux deux faces g^1.

N. B. Dans l'évaluation des axes de conductibilité, nous prendrons toujours pour unité l'axe vertical. Nous appellerons a, b, c les axes de conductibilité parallèles aux axes a, b, c, et nous les écrirons dans leur ordre de grandeur relative.

Barytine, $BaO SO^3$. — Le sulfate de baryte cristallise en prismes droits à base rhombe, dont les faces parallèles à des clivages nets se coupent sous les angles de 90°, 101° 42′, 78° 18′.

L'ordre des axes cristallographiques est

$$c : b : a = 1 : 1,0760 : 0,619,$$

en adoptant, pour rapport de l'arête du losange à la hauteur, le nombre $\frac{50}{51}$.

Les clivages sont parfaits suivant les faces p, m, assez nets suivant les faces g^1.

Le plan des axes optiques est parallèle à g^1; la bissectrice aiguë est dirigée suivant l'axe a.

J'ai étudié les faces p, h^1, g^1 dans la barytine du Cornouailles; les faces p, h^1, dans la barytine d'Auvergne; la face p seule, dans la barytine de Hongrie et dans celle de Caen.

Barytine du Cornouailles. — Sur la face p, j'ai obtenu comme moyenne de 12 mesures le rapport $\frac{a}{b} = 1{,}037$. Sur la face h^1, la moyenne de 20 mesures, toutes opérées sur des courbes différentes, m'a donné le rapport $\frac{b}{c} = 1{,}0264$. Enfin la face g^1 m'a donné le rapport 1,0617 comme moyenne de 9 mesures. Le produit de 1,037 par 1,0264 est de 1,0642; on voit qu'il diffère du nombre observé d'environ 3 millièmes.

Barytine d'Auvergne. — La moyenne de 6 mesures pour h^1 est de 1,027, et pour p de 1,035.

Barytine de Hongrie. — Je n'ai obtenu que 1,031.

Barytine de Caen. — La moyenne est de 1,0344 pour la face p.

Ainsi les axes de conductibilité peuvent s'écrire, dans la barytine du Cornouailles,

$$a : b : c = 1{,}064 : 1{,}0264 : 1;$$

dans la barytine d'Auvergne

$$a : b : c = 1{,}063 : 1{,}027 : 1.$$

Célestine, $SrOSO^3$. — La célestine est isomorphe de la barytine; le prisme est de 103° 58′. Elle a comme cette dernière espèce des clivages nets parallèlement aux faces

p, m; elle offre aussi un clivage difficile suivant le plan g^1; le plan des axes est parallèle à g^1, et la bissectrice aiguë l'est à l'axe antéropostérieur a.

On a pour les axes cristallographiques l'ordre

$$c : b : a = 1 : 0{,}772 : 0{,}603.$$

J'ai pu mesurer les axes de l'ellipsoïde des conductibilités au moyen de 62 courbes différentes.

J'ai pu me procurer, après beaucoup de recherches, assez de matière première pour avoir 7 belles plaques. Elles viennent de localités bien éloignées les unes des autres : les États-Unis et Vassy (Haute-Marne). Elles sont assez pures ; elles ont l'inconvénient de présenter en général un trop grand nombre de fissures intérieures. Je dois dire, cependant, que deux plaques parallèles à la base, provenant d'un cristal de Vassy, tout en ayant des fissures différemment disposées, reproduisent des nombres tellement identiques, que l'on ne peut regarder cet accident comme une cause d'erreur sérieuse.

Voici les résultats moyens :

Célestine des États-Unis.

Plaque $h_1 \ldots \frac{b}{c} = 1{,}0834$, moyenne de 10 mesures.

» $p \ldots \frac{b}{a} = 1{,}044$ » 10 »

» $m \ldots \frac{\rho}{c} = 1{,}0347$ 9 »

Célestine de Vassy.

Plaque $p\ \frac{b}{a} = 1{,}045$ moyenne de 8 mesures.

» $m\ \frac{\rho}{c} = 1{,}0375$ » 6 »

Les plaques p, m, h^1 des Etats-Unis ont été taillées

dans le même morceau, dont la configuration ne m'a pas permis d'en extraire une quatrième parallèle au plan g^1. J'ai eu en revanche une quatrième plaque provenant aussi des États-Unis, mais non pas de la même localité, parallèle à la base p. Dans la variété des États-Unis, le clivage g^1 me paraît manquer.

La variété de Vassy a été analysée par moi; il m'a été impossible d'y trouver d'autre matière étrangère que des traces de sulfate de chaux.

Mais l'orientation des faces n'est pas douteuse; car j'y ai fait conserver, malgré la taille, assez de facettes naturelles pour rester certain de la direction véritable des axes des différentes ellipses de conductibilité, relativement aux lignes cristallographiques. Toutes les ellipses ont été obtenues à l'aide de mon petit appareil électrique. Les premières mesures avaient été effectuées il y a cinq ans; les dernières l'ont été il y a un mois.

L'ordre des axes est, en effet, dans la célestine des États-Unis,

$$b : a : c = 1,0834 : 1,037 : 1.$$

Il est probablement le même dans celle de Vassy.

Anglésite, PbO, SO^3. — Les cristaux sont des prismes droits à base rhombe, dont les faces verticales, parallèles à deux des directions de clivages, font entre elles un angle de 103° 38′. Ils se clivent aussi, mais avec difficulté, parallèlement aux bases de ce prisme. Le plan g^1 est celui des axes optiques. Une petite plaque très-brillante, ou mieux un petit cristal, à face h^1 très-développée, très-finement striée dans la direction c, a été simplement polie. L'ellipse très-régulière donne le rapport $\frac{b}{c} = 1,114$, comme moyenne d'un grand nombre de mesures. Une seule, sur 10, s'écartait notablement de cette valeur; elle arrivait à 1,19; je l'ai rejetée, d'autant plus que la courbe dépassait les limites de la plaque sur certains points. Une face M

et une face a^2, régulièrement planes, provenant d'un cristal du duché de Bade, ont été soumises à mon petit appareil électrique. J'ai mesuré les deux ellipses, et j'ai trouvé pour la face a^2 le rapport 1,067, le grand axe étant horizontal, parallèle à b; pour la face M, le rapport était 1,13.

Si, dans l'ellipse perpendiculaire à la face a^2, on prend pour donnée

$$\frac{c}{b} = 0,877 \text{ (face } h^1\text{)},$$

$$\frac{\rho}{b} = 0,937 = \frac{1}{1,067} \text{ (face } a^2\text{)},$$

$$\alpha = 39^\circ 30' = \text{angle de } \frac{a^2}{h^1} - \frac{\pi}{2} = \text{angle de } \rho \text{ avec } a,$$

et pour inconnue a, on a

$$\sin\varphi = \frac{\rho}{b}\sin\alpha, \text{ angle auxiliaire, et } a = \frac{\rho\cos\alpha}{\cos\varphi},$$

d'où

$$\frac{a}{b} = 0,9855.$$

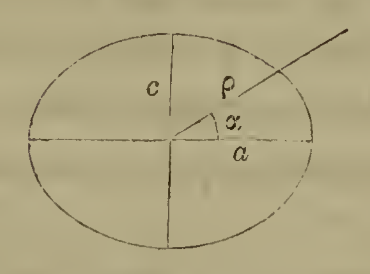
De

$$\frac{b}{c} = 1,14 \quad \text{et} \quad \frac{a}{b} = 0,9855,$$

on tire

$$\frac{a}{c} = 1,12.$$

Donc l'ordre des axes est $b : a : c = 1,14 : 1,12 : 1$.



Karsténite, CaO, SO^3 (sulfate de chaux anhydre). — Cette espèce est plutôt connue par ses prismes de clivage que par des cristaux. Elle a trois directions planes de cli-

vage rectangulaires entre elles. L'une d'elles se distingue par son éclat nacré, vif, en même temps que par la facilité avec laquelle on l'obtient. Elle est généralement marquée de stries. C'est pour tous les cristallographes la face latérale du prisme fondamental. Ce prisme est rectangulaire; il a sa base parallèle, et ses deux autres faces, l'une antérieure, l'autre postérieure, perpendiculaires à la direction des stries. La base de ce prisme porte souvent aussi des stries qui se coupent sous un angle d'environ 100 degrés, et qui sont parallèles aux faces d'un prisme rhombique, choisi par plusieurs minéralogistes comme forme primitive de la karsténite.

On peut aussi donner à ces faces le caractère suivant : le plan P est celui des axes optiques, le plan M est perpendiculaire à la bissectrice aiguë de l'angle de ces axes. Cela posé, appelant comme toujours a l'axe antéropostérieur, b l'axe latéral, c le vertical, j'ai obtenu

Sur la face M le rapport. . . . $\frac{c}{b} = 1,06$,

Sur la face P le rapport. . . . . $\frac{a}{b} = 1,028$,

Sur la face T le rapport. . . . . $\frac{c}{a} = 1,028$;

le rapport $\frac{1,06}{1,028} = 1,031$.

Les trois plaques provenaient d'un cristal du Tyrol.

Sur les faces de clivage T des masses cristallines de Salzbourg, en Autriche, on observe les rapports 1,034 et 1,038. La moyenne des rapports observés sur la face T me paraît de 1,033.

On a donc, en prenant c pour unité,

$$c : a : b = 1 : 0,971 : 0,943.$$

Si l'on donnait à la base P la notation g^1, à T la notation

p, de façon à donner aux faces du prisme par rapport aux lignes optiques la même orientation que dans la barytine, on aurait

$$b : a : c = 1 : 0,943.$$

Silicates.

Topaze, $Al^2O^3Si \left\{ \begin{matrix} m\,Fl \\ n\,O \end{matrix} \right\}^2$. — Une plaque de topaze blanche, sans fissure, parfaitement limpide, parallèle à la base, a été percée d'un trou bien rodé, dans lequel a été introduit, à frottement dur, un petit cylindre de cuivre rouge. J'ai chauffé cette plaque six fois au moyen du premier, et quatre fois au moyen du second de mes deux appareils, qui ne peuvent donner au plus que la température de 100 degrés. J'ai obtenu dans le premier cas 4 courbes, et dans le second 2, assez nettes pour permettre une bonne mesure de leurs axes. La moyenne était d'environ 1,025, le petit axe étant parallèle à g^1. Dans le plan des axes optiques, le grand axe thermique est parallèle au clivage.

Staurotide (silicate d'alumine et de sesquioxyde de fer). — Les cristaux sont des prismes droits à base rhombe, dont l'angle obtus est de 129° 26'. Ils se clivent parallèlement aux faces latérales g^1.

J'ai pu me procurer trois plaques dans deux gros cristaux opaques de Bretagne. L'une a ses faces parallèles à la base; l'autre les a parallèles au plan h^1; elles étaient extraites d'un cristal simple. D'un second cristal, j'ai tiré une autre plaque parallèle au plan g^1. Sur celle-ci, après la taille et le polissage, on voit nettement à chaque extrémité se dessiner les intersections d'un second cristal entrecroisé avec celui dont elle fait partie; mais ce dernier occupe dans la plaque une région assez grande pour que la courbe de fusion ne la dépasse pas. Les courbes de fusion, dans trois expériences successives, auxquelles j'ai

soumis ces plaques, ont toujours eu la forme d'ellipses très-régulières ; c'est ce dont je me suis assuré en mesurant plusieurs de leurs diamètres.

Sur la face p on observe.... $\frac{a}{b} = 1,073$;

Sur la face h^1 on observe.... $\frac{c}{b} = 1,109$;

Sur la face g^1 on observe.... $\frac{c}{a} = 1,03$.

On voit que

$$\frac{a}{b} \times \frac{c}{a} = \frac{c}{b} = 1,105.$$

On a donc

$$c : a : b = 1 : 0,971 : 0,901.$$

De Senarmont avait indiqué cet ordre sans donner de nombres.

Liévrite ou *Ilvaïte* (silicate de fer, de chaux et de manganèse). — Le manganèse n'y est qu'en très-petites proportions. Les cristaux sont des prismes droits à base rhombe dont les arêtes verticales sont modifiées par une série nombreuse de prismes, dont les pans sont presque toujours cannelés. L'angle obtus de la section droite du prisme primitif est de $112°38'$. Les clivages nets sont parallèles, l'un à la base, l'autre au pan latéral g^1.

De la mesure des ellipses produites par mon petit appareil électrique de chauffage sur les faces g^1 et p j'ai pu conclure

$$\frac{a}{c} = 1,155, \quad \frac{a}{b} = 1,149, \quad \frac{b}{c} = 1,005$$

ou

$$a : b : c = 1,155 : 1,005 : 1,$$

ce qui est bien voisin de $1,155 : 1 : 1$.

Micas. — Dans tous les micas que j'ai étudiés jusqu'ici,

l'axe vertical est toujours le plus petit axe de conductibilité.

Les deux axes horizontaux parallèles au clivage basique sont de beaucoup les plus grands; le rapport de l'axe vertical à l'un des deux autres est généralement supérieur à 2; il atteint quelquefois 2, 5.

Dans un mica incolore de Sibérie, où les axes optiques sont dans le plan g^1 et font entre eux un angle de 60°30′, l'axe des conductibilités thermiques est plus grand que l'axe b, et l'on a $\frac{a}{b} = 1,06$.

Sur une lame de clivage d'un mica verdâtre, à deux axes écartés, de localité inconnue, j'ai observé le rapport $\frac{a}{b} = 1,08$. L'échantillon présente deux faces m, inclinées l'une sur l'autre de 120 degrés; et, comme le plan des axes optiques est parallèle à la bissectrice de cet angle obtus, ou, ce qui revient au même, au plan g^1, il permet une détermination certaine de la position des deux axes de l'ellipse des conductibilités. Le grand axe de cette ellipse est parallèle au plan des axes optiques.

Quant aux clivages, le plus facile est parallèle à g^1; il en existe un autre beaucoup plus difficile parallèle à h^1; les clivages m sont insensibles.

J'ai observé aussi $a > b$ dans un mica vert à un axe optique. Cette espèce présente deux clivages m assez faciles et un clivage g^1 net. Le grand axe des conductibilités est parallèle à g^1. On a

$$\frac{a}{b} = 1,04.$$

Lorsque, par une rotation convenable de la plaque sous le microscope d'Amici, l'on dédouble la croix noire en deux lignes courbes, la ligne qui réunit les sommets de ces deux courbes est parallèle à la bissectrice de l'angle des deux clivages m, comme le grand axe de l'ellipse thermique.

Dans les espèces qui précèdent, l'axe a était le plus grand; il est le plus petit dans les suivantes :

Mica de New-Castle County (*Delaware*). — Ce mica est cristallisé en tables hexagonales. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à deux des côtés parallèles de leurs bases; c'est par conséquent le plan h^1.

L'ellipse des conductibilités, parallèle à ces bases, a son grand axe parallèle à ce plan, et son petit axe parallèle à g^1. Le rapport des axes est $\frac{b}{a} = 1,039$. Le mica de cette localité se clive parallèlement à h^1, moins bien suivant g^1. L'angle apparent des axes optiques est de 58° 25′.

Un autre cristal, que l'on m'a vendu comme venant de New-York, m'a fourni des résultats identiques : $\frac{b}{a} = 1,039$. L'angle des axes optiques est néanmoins plus grand d'environ 10 degrés. Celui-ci m'a permis de mesurer le rapport des axes de l'ellipse que donne une face m; il est de 2,48. On peut, avec ces données $\frac{b}{a} = 1,039$ et $\frac{\rho}{c} = 2,48$, calculer les axes a, b, c de ce mica, au moins approximativement :

$$\frac{b^2 - a^2}{a^2} \sin^2 30^\circ = \tan^2\varphi, \quad \frac{\rho}{a} = b\cos\varphi = 1,0258;$$

$$\frac{a}{c} = \frac{\rho}{c} : \frac{\rho}{a} = \frac{2480}{1026} = 2,417;$$

$$\frac{b}{c} = \frac{b}{a}\,\frac{a}{c} = 2,417 \times 1,039 = 2,51;$$

d'où

$$b : a : c = 2,51 : 2,417 : 1.$$

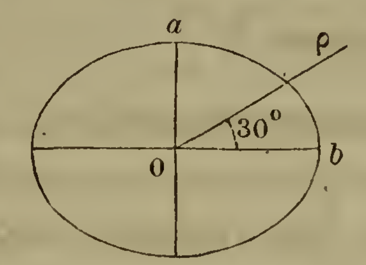
Enfin, sur un gros cristal de Rossie (États-Unis), j'ai mesuré les ellipses de conductibilité pour trois directions différentes.

Le plan des axes optiques est parallèle à h^1 ; mais ici l'angle des axes est presque nul.

1° Sur la base, j'ai obtenu............... $\frac{a}{b} = 1,08$;

2° Sur la face verticale h^1, le rapport est... $\frac{b}{c} = 2,45$;

3° Sur la face verticale, le rapport observé est. $\frac{a}{c} = 2,3$.



On devrait avoir

$$\frac{a}{c} = \frac{b}{c} : \frac{b}{a} = 2,45 : 1,08 = 2,27.$$

Je ne crois pas sans intérêt de comparer à ces mesures celles des axes d'anneaux colorés elliptiques produits par des lames d'air que l'on peut faire pénétrer entre deux feuillets de mica en y perçant un trou.

J'ai récemment expliqué ce procédé dans plusieurs Notes insérées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* [1], à propos des anneaux colorés que j'ai formés pour la première fois entre deux feuillets d'une lame de gypse. J'ai pu en développer d'analogues dans plusieurs micas, et, par exemple, dans le mica de Chester (Pensylvanie). Dans ce mica, le plan des axes optiques très-écartés est h^1 ; le rapport des axes de cohésion ou des anneaux colorés elliptiques est $\frac{b}{a} = 1,043$. Les clivages sont h^1, g^1, d'après leur ordre de netteté.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séances des 21 octobre, 4 novembre et 2 décembre 1872.

En résumé, on a donc :

1° Plan des axes optiques g^1 :

Mica de Sibérie. . . . . $\frac{a}{b} = 1,06$,

Mica verdâtre. . . . . $\frac{a}{b} = 1,08$,

Mica vert à un axe optique. . . . . . $\frac{a}{b} = 1,04$;

2° Plan des axes optiques h^1 :

Mica de New-Castle County (Delaware). . . . $\frac{b}{a} = 1,039$

Mica de New-York. . . $\frac{b}{a} = 1,039$ $b : a : c = 2,51 : 2,417 : 1$

Mica de Rossie à un axe. . . . . $b : a : c = 2,45 : 2,3 : 1$

L'ordre des facilités de clivage est dans ces espèces le même que l'ordre des grandeurs des axes de conductibilité thermique ; et le rapport de ces derniers pour la base des micas de Pensylvanie est le même que celui des axes des ellipses produites par les anneaux colorés qui sont dus aux variations de la cohésion.

§ 5. — SYSTÈME KLINORHOMBIQUE OU DU PRISME OBLIQUE A BASE RHOMBE.

Dans ce système, il existe un plan de symétrie cristallographique, et la droite perpendiculaire à ce plan est toujours, comme l'a constaté de Senarmont, un des axes principaux de l'ellipsoïde des conductibilités thermiques. Nous l'appellerons *axe de symétrie.*

Lorsque l'on choisit un prisme oblique à base rhombe comme forme primitive d'une espèce qui cristallise dans ce système, on place les arêtes latérales du prisme verticalement ; l'axe de symétrie devient la diagonale horizontale

de la base inclinée. Ce serait le côté antérieur ou le postérieur d'un rectangle inscrit dans le losange, pris pour base; car on sait que le rhombe et le rectangle inscrit dans ce rhombe ont le même caractère de symétrie cristallographique.

Les observations optiques dues à MM. Brewster, de Senarmont, Des Cloizeaux ont prouvé que cette ligne cristallographique, unique de son espèce, est un des axes d'élasticité optique. Les brillantes recherches de de Senarmont sur la direction des axes de l'ellipsoïde des conductibilités thermiques, et tout récemment les importants Mémoires de M. Fizeau sur la direction des axes de dilatation, ne laissent plus aucun doute possible sur ce fait; l'axe de symétrie est un axe des ellipsoïdes fournis par les propriétés thermiques.

Les deux autres axes de l'ellipsoïde des conductibilités sont dans le plan de symétrie; là on ne connaissait aucun indice de leur position par rapport aux axes cristallographiques; Neumann a, il est vrai, affirmé théoriquement qu'ils ont une position fixe indépendante de la température.

J'ai déjà étudié avec le plus grand soin un assez grand nombre d'espèces appartenant à ce système; j'ai multiplié les mesures, je pourrais presque dire avec profusion; les écarts des nombres les plus différents, lorsqu'ils se rapportent, bien entendu, à une même direction, ne sont que relativement faibles, et mes différentes séries de moyennes sont tellement concordantes, que je les regarde comme certaines pour les différentes espèces d'amphibole, pour le gypse, pour l'orthose du Saint-Gothard, pour l'épidote.

Je ne suis pas encore aussi sûr des résultats que j'ai obtenus dans les autres variétés de feldspath orthose, où des groupements se manifestent par l'irrégularité des contours des courbes, qui ne sont plus des ellipses. Je n'ai pas en-

core non plus des mesures assez complètes dans le pyroxène augite.

Ces mesures ont été faites souvent sur des cristaux différents, et plus souvent encore sur des courbes obtenues par des expériences successives.

Je vais, comme pour les systèmes précédents, exposer les résultats que j'ai cherchés, sans me préoccuper de ceux qui avaient été trouvés antérieurement par de Senarmont, non par dédain d'un maître de la science, mais pour n'être pas porté par réminiscence à corriger les nombres que j'ai trouvés, dans les conditions où je me suis placé.

Dans l'exposition qui va suivre, le prisme oblique sera placé verticalement, la base étant inclinée vers l'observateur, et le plan de symétrie étant dirigé d'arrière en avant. La base sera notée p; les faces du prisme choisi comme forme primitive seront notées m. J'adopterai provisoirement les dimensions admises le plus généralement, et dont plusieurs sont dues aux observations précises de M. Des Cloizeaux.

Les deux plans parallèles au plan de symétrie sont alors notés g^1.

J'appellerai

b la diagonale horizontale;
a' l'arête inclinée de la base;
c' l'arête verticale.

Les deux axes de l'ellipsoïde contenus dans le plan de symétrie seront notés a et c.

Le plus rapproché de a' sera a;
» de c' sera c.

Amphiboles.

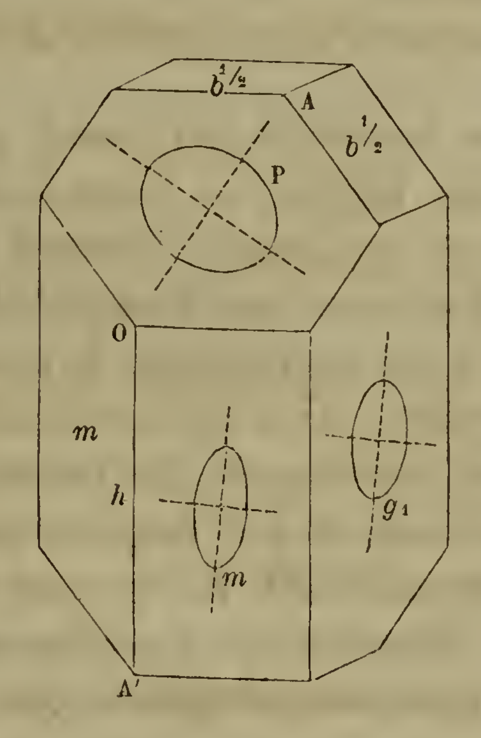
Amphibole trémolite de Gouverneur, comté de Saint-Laurent, New-York [silicate de magnésie et de chaux,

dont la formule se ramène au type $(\dot{M}a, \dot{C}a)^8 \ddot{S}i^9]$. — Les cristaux sont des prismes klinorhombiques; le plan g^1 est parallèle à la bissectrice de l'angle obtus du rhombe qui forme leur base. La projection de cet angle sur la section droite du prisme dominant est de 124°30′. On a choisi pour forme primitive le prisme de 124°30′, dont les faces *m*, *m* sont parallèles aux clivages les plus faciles et toujours très-nets. La base *p* est inclinée d'environ 105 degrés sur l'axe de la zone verticale, ou arête du prisme, et de 103° 12′ sur les faces antérieures *m*, *m*. L'amphibole trémolite se clive aussi, mais très-péniblement le long des plans h^1 et g^1.

Sur la face g_1 on observe une ellipse, dont le grand axe fait un angle α d'environ 6 degrés avec l'axe de la zone verticale MHG. L'axe est incliné de A vers A′.

Le rapport des deux axes est de $\frac{c}{a} = 15$.

Le rapport des deux axes sur la face h^1 obtenue par une taille artificielle est de 1,316.



Pour avoir $\frac{c}{b}$ au moyen de ce dernier nombre, il faut calculer le rayon vecteur incliné de 6 degrés sur l'axe *c* dans

l'ellipse donnée par le plan g^1. On trouve ce nombre $= 1,489$ en prenant a pour unité.

On a donc

$$\frac{c}{a} = 1,5, \quad \frac{\rho}{a} = 1,489,$$

en appelant ρ le rayon vecteur.

Le plan h^1 a donné $\frac{\rho}{b} = 1,316$.

$$\frac{\rho}{a} : \frac{c}{a} = \frac{\rho}{c} = \frac{1,489}{1,5} = 0,996,$$

d'où

$$\frac{c}{b} = \frac{\rho}{b} : \frac{\rho}{c} = \frac{1,316}{0,9926} = 1,325.$$

On aurait donc

$$\frac{c}{a} = 1,5 \quad \frac{c}{b} = 1,325,$$

ou, en prenant c pour unité,

$$c : b : a = 1 : 0,754 : 0,6.$$

Les plaques sur lesquelles j'ai opéré provenaient d'un même cristal assez fibreux, et cependant translucide et simple au moins en apparence ; l'accord de ces nombres avec ceux que j'ai obtenus dans l'amphibole hornblende est suffisant pour me rendre certain que le cristal était simple dans sa masse, comme dans sa configuration extérieure, très-régulièrement développée. J'ai laissé aux plaques une assez grande épaisseur, et j'ai employé comme source de chaleur le petit appareil, *Pl. I, fig.* 1 et 2.

Ces dernières observations s'appliquent aux cristaux d'amphibole, de pyroxène, d'épidote, que j'ai étudiés jusqu'ici.

Amphibole hornblende (silicate de magnésie, de chaux et de fer, contenant de l'alumine.) — Je n'ai pu avoir des

cristaux de la même localité pour mes différentes plaques. J'ai dû renoncer aux cristaux de Bilin pour les plaques g^1, à cause de leurs groupements et de leur peu de solidité. J'ai obtenu au contraire une excellente plaque dans un cristal que j'avais acheté il y a plusieurs années, comme venant de l'Algérie.

La plaque d'Algérie m'a fourni le nombre 1,416 pour le rapport $\frac{c}{a}$. L'angle du grand axe de l'ellipse et de la même zone verticale est de 5 degrés.

Sur une plaque h^1 de Bilin, j'ai trouvé le grand axe évidemment vertical, et le rapport $\frac{\rho}{b} = 1,248$.

J'ai admis

$$\frac{c}{a} = 1,416, \quad \frac{c}{b} = 1,25,$$

d'où

$$c : b : a = 1,08 : 0,706.$$

Amphibole pargasite. — Composition analogue à celle de l'espèce précédente, mais elle contient moins d'oxyde ferreux et d'alumine. L'angle du prisme adopté par M. Des Cloizeaux est de 124 degrés. J'ai mesuré cet angle sur plusieurs cristaux, et je l'ai trouvé très-voisin de 124 degrés. J'ai admis dans mes calculs ce nombre, qui m'a paru exact, pour le cristal que j'ai employé. Les rapports sont à peu près identiques à ceux que m'a procurés la hornblende, ou plutôt j'ai cherché les rapports des axes de conductibilité thermique pour les faces $b^{\frac{1}{2}}$, m, et pour une face également inclinée de 105 degrés sur la face m. J'ai calculé d'autre part les rapports que me donnaient les ellipses de ces différentes faces, en prenant pour données les nombres que j'ai adoptés pour la hornblende; j'ai constaté que l'accord entre les nombres calculés et les nombres observés était très-satisfaisant.

Je ne crois pas nécessaire d'écrire ici tous ces calculs un

peu longs; je me contenterai de donner la formule dont je me suis servi :

$$\frac{1}{x^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\alpha}{a^2} + \frac{\sin^2\beta}{b^2} + \frac{\sin^2\gamma}{c^2}\right)$$
$$\pm\sqrt{\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\alpha}{a^2} + \frac{\sin^2\beta}{b^2} + \frac{\sin^2\gamma}{c^2}\right)\right]^2 - \left(\frac{\cos^2\alpha}{b^2c^2} + \frac{\cos^2\beta}{a^2c^2} + \frac{\cos^2\gamma}{a^2b^2}\right)}$$

Elle a été exprimée pour la première fois sous cette forme par M. V. Hioux. α, β, γ sont les angles de la normale à la face avec les axes de l'ellipsoïde a, b, c.

Le calcul me donne, pour la face m, 1,289 comme rapport des deux axes de l'ellipse que l'on doit y obtenir. L'expérience ne m'a donné que 1,25.

J'ai obtenu 1,18 pour la face $b^{\frac{1}{2}}$ par le calcul.
» et 1,19 » par l'expérience.

La face inclinée de 105 degrés sur le pan m du prisme, et perpendiculaire à g^1, fait un angle de 107°3′ avec l'axe de la zone verticale. On obtient par le calcul 1,17 pour l'ellipse de cette face, et j'ai eu en effet ce nombre expérimentalement.

Pyroxènes.

Pyroxène diopside, d'Ala (silicate de chaux et de magnésie, $\dot{C}a\,\dot{M}g\,\ddot{S}i$). — Les formes cristallines dérivent d'un prisme oblique à base rhombe, comme dans les amphiboles; mais c'est à la bissectrice de l'angle aigu de la base que se trouve parallèle ce plan de symétrie. Les clivages nets, moins faciles que dans les espèces du groupe précédent, sont, comme on le sait, parallèles aux faces d'un prisme de 87°5′. La base est inclinée de 106°,1′ sur l'axe de la zone verticale, et de 100°57′ sur les faces m du prisme. On observe d'autres clivages moins faciles suivant les plans verticaux h^1 et g^1. Cette variété se clive aussi parallèlement aux bases.

M. Fizeau a publié dans un de ses Mémoires sur la dilatation des corps par la chaleur [1] les directions des axes de conductibilité observées par M. Des Cloizeaux sur une plaque g^1 extraite d'un cristal de pyroxène augite. L'un des axes serait incliné de 34°54′ sur l'arête antérieure ou sur la face antérieure h' du prisme. J'ai observé sur la face g^1 du pyroxène diopside une ellipse dont le grand axe est incliné dans le sens indiqué par le dessin de M. Fizeau, *fig.* 5. Le sens est inverse de celui que l'axe correspondant affecte dans les amphiboles; mais l'inclinaison de ce grand axe sur h^1, que j'ai observée dans plusieurs de mes ellipses, est notablement moindre, et je me suis demandé si mon cristal était simple.

Les ellipses que j'ai observées jusqu'ici sur la base des cristaux de pyroxène ont leur grand axe dirigé d'arrière en avant, parallèlement à la grande diagonale, ce qui est le contraire de ce que l'on observe dans les cristaux d'amphibole, à cause de la position inverse des angles aigus et obtus du prisme par rapport au plan de symétrie.

Épidote (silicate d'alumine, de sesquioxyde de fer et de chaux, $\dot{Ca}^6, \dddot{R}^4 \dddot{Si}^9$). — J'ai principalement étudié un cristal dont la localité m'est inconnue, mais qui ressemble tout à fait à ceux du Piémont.

Les cristaux sont des prismes obliques à base rhombe. Le plan g^1 est parallèle à la bissectrice de l'angle aigu de la base. L'angle du prisme est de 69°56′. La base fait un angle de 115°27′ sur la face antérieure h'. Les clivages sont très-nets suivant la base, un peu moins nets parallèlement à h'. Généralement les cristaux de cette substance sont allongés dans le sens de la diagonale horizontale, ou axe de symétrie. Sur le plan g^1, j'ai mesuré l'ellipse carac-

---

[1] *Sur la dilatation des corps solides par la chaleur*, 2e Mémoire, par M. Fizeau. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, séances des 25 mai et 1er juin 1868.)

téristique. Elle a son grand axe incliné d'environ 50 degrés sur la base, et l'inclinaison du petit axe sur cette base est par conséquent d'environ 40 degrés. M. Des Cloizeaux a trouvé 40°27′ pour ce dernier angle (*voir* le Mémoire de M. Fizeau). Cet angle est marqué d'un point de doute. Je l'ai trouvé, il est vrai, quelquefois de 42°43′; mais la moyenne de ses différentes valeurs est d'environ 40 degrés.

Le rapport des axes est de 1,07. Sur la face h_1, l'ellipse a son grand axe parallèle à l'axe de symétrie, et le rapport des axes est de 1,11. Sur la face p, ce rapport est 1,125. Si, au moyen des faces g^1, h^1, on calcule les rapports des axes, on obtient

$$b : c : a = 1,0878 : 1 : 0,934.$$

Le calcul donne pour les axes de l'ellipse de la face p le rapport 1,13. J'ai observé le nombre 1,125.

Feldspath orthose (silicate d'alumine et de potasse, $\dot{K}, \dddot{\bar{A}l}\, \ddot{Si}^6$). — Les cristaux sont des prismes obliques où le plan de symétrie est parallèle à la bissectrice de l'angle obtus de la base rhombique. La section droite du prisme est un rhombe de 118°48′; la base est inclinée de 116°7′ sur la face h' antérieure. Les faces dominantes sont $m, g^1, p, a^1, a^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}, d^{\frac{1}{2}}$.

De Senarmont a, le premier, fixé la position du grand axe de l'ellipse des conductibilités thermiques que l'on observe sur la face g^1. Il l'a vu à 3 ou 4 degrés de l'arête verticale, celle de la zone mh^1g^1. M. Des Cloizeaux a observé un angle de même valeur; mais l'angle est situé en avant de la face h^1 pour de Senarmont, en arrière pour M. Des Cloizeaux.

J'ai observé tantôt une position et tantôt l'autre. J'ai mesuré plus de 60 courbes sur des faces g^1 naturelles ou artificielles provenant de cristaux de quinze localités différentes, et de onze régions distinctes : le Saint-Gothard, les États-Unis, la Sibérie, la Bretagne, la Haute-Loire, la

Norwége, la Bavière, l'île d'Elbe, le Siebengebirge, l'Auvergne, le Groënland.

La moyenne des mesures m'a donné 3 degrés en avant. Les écarts extrêmes n'ont pas dépassé 6 degrés en deçà ou au delà de h^1.

Voici les mesures les plus saillantes :

1° Sur une plaque d'adulaire du Saint-Gothard, le grand axe est à 4 degrés, et sur une autre à 5 degrés en avant de l'axe.

2° Sur une plaque d'adulaire des États-Unis, à demi opaque, cet axe est à 4 degrés en avant. Il en a été de même sur la face m d'un cristal assez beau et assez transparent des États-Unis, où le grand axe m'a paru incliné de 6 à 7 degrés en avant, à peu près comme dans l'amphibole.

J'ai trouvé aussi une inclinaison de 4 degrés en avant pour le grand axe sur la face g^1 d'un cristal de la Bretagne, d'un autre de la Bavière, d'un autre des trachytes du Siebengebirge, et d'un beau cristal vert dit feldspath des Amazones. J'ai trouvé au contraire 3 degrés en arrière pour des cristaux provenant de la Norwége, pour une masse cristalline de feldspath des Amazones, et dans cette variété de feldspath chatoyant appelée *microcline*.

J'ai observé aussi le parallélisme des axes de conductibilité thermique, et de l'axe de la zone verticale dans des cristaux de Baveno, dans ceux des trachytes d'Auvergne, et dans une autre microcline. Ces derniers sont évidemment des cristaux groupés, car le rapport des axes y est beaucoup plus faible que pour les autres.

Le rapport des axes, qui est aussi la moyenne de 60 mesures, est $1,26 = \frac{c}{a}$.

J'ai obtenu sur la face p le rapport 1,144 pour rapport des axes, le plus grand étant parallèle à l'axe de symétrie ou b.

Si l'on calcule avec ces valeurs le rapport des axes de

l'ellipsoïde, on arrive à

$$c : b : a = 1 : 0,951 : 0,793.$$

J'ai obtenu sur la face h^1 artificielle le rapport 1,053. Les nombres de la face m coïncident aussi assez heureusement avec ceux que fournit le calcul.

Gypse, sulfate de chaux hydraté, $Ca\dddot{S}, 2\dot{H}$. — Haüy avait pris pour forme primitive des cristaux de cette espèce minérale celle d'un prisme droit à base de parallélogramme obliquangle. On peut, comme le fait remarquer M. Delafosse [1], appeler cette forme un prisme oblique rectangulaire, ce qui revient à en changer la position, mais non les faces ni le degré de symétrie. Les faces de ce prisme sont celles du clivage parfait, qui en constitue les pans latéraux; celles du clivage vitreux, qui deviennent les deux autres pans (antérieur et postérieur); celles du clivage fibreux, qui en sont les bases. On peut aussi ramener la forme primitive du gypse à celle d'un prisme klinorhombique. Je me contenterai de citer celle qu'a choisie M. Des Cloizeaux. Le clivage fibreux reste la base p. Le clivage vitreux devient la face h^1 d'un prisme dont la section droite est un prisme de 110°30′, dont les faces m, m étaient les faces notées f, f par Haüy. L'angle du clivage vitreux et du fibreux est d'environ 114 degrés.

J'ai mesuré 18 ellipses sur la face g^1 de 10 lames de gypse de Montmartre. J'ai trouvé, pour l'angle du grand axe c des conductibilités thermiques avec le clivage vitreux, une moyenne de 16°59′30″. La plus grande des valeurs était 17°45′, et la plus petite 15°30′. Le rapport des axes a varié de 1,28 à 1,23. La moyenne de tous mes nombres est 1,247.

J'admets, à cause de mes moyennes, l'angle de 17 degrés pour mesurer la distance du grand axe des conductibilités

---

[1] *Nouveau Cours de Minéralogie*, par M. G. Delafosse, t. III, p. 568.

thermiques et du clivage vitreux *p*. Cet axe s'incline d'arrière en avant, et vient faire avec le clivage vitreux un angle d'environ 49 degrés.

La plupart de mes mesures ont été effectuées à l'aide des appareils, *Pl. II, fig.* 3, et *fig.* 1 et 2, *Pl. II*. Elles ont donc été prises à une température notablement inférieure à 100 degrés [1]. Je ne donne pas encore les rapports des axes des ellipses menées par les deux axes observés dans le plan g^1, et perpendiculairement à ce plan. Dans mes recherches pour ces deux directions, je n'ai encore employé qu'une température élevée. Les résultats en sont très-notablement d'accord avec ceux de de Senarmont, obtenus dans des conditions analogues; mais je ne puis regarder comme vraiment comparables que celles que j'aurai bientôt réalisées à une température également inférieure à 100 degrés.

Système klinoédrique ou bi-oblique.

Dans ce système, les formes se ramènent toujours à un prisme dont la base a une double inclinaison : l'une d'arrière en avant, l'autre de gauche à droite, ou de droite à gauche, sur un prisme dont la longueur varie avec les espèces minérales.

J'ai déjà examiné un assez grand nombre de faces dans les feldspaths bi-obliques ou anorthoses, dans le sulfate de cuivre, l'axinite et le bichromate de potasse ; mais comme les plaques que j'ai pu me procurer pour chaque espèce ne donnent pas encore assez de directions pour vérifier les résultats de calculs fort compliqués et d'expériences nécessairement peu nombreuses, je publierai plus tard l'ensemble de mes mesures. J'ai néanmoins constaté ce fait, qui a plus d'importance que l'on ne croirait au premier

---

[1] Celles que j'avais effectuées à des températures plus élevées ne m'avaient pas fourni des résultats différents, au moins de quantités notables.

abord : c'est que, sur plus de vingt directions de cristaux différents où j'ai mesuré des courbes, j'ai constaté que toutes ces courbes étaient des ellipses ; ce qui prouve que la surface de conductibilité thermique est un ellipsoïde ; car un ellipsoïde seul peut donner constamment des sections elliptiques.

CHAPITRE III.

Conclusions.

Avant de tirer aucune conclusion des résultats que je viens d'exposer, je dois appeler l'attention sur la corrélation évidente qui existe pour chaque espèce entre les directions des clivages et celle des axes de conductibilité thermique. Je m'en étais aperçu dès mes premiers pas dans cette étude ; mais je ne comprenais pas bien la comparaison à établir entre les clivages multiples et les axes de mes ellipsoïdes. Il y a peu de temps, je perçais une lame de gypse, lorsque j'y observai, comme je l'ai dit ([1]), un phénomène qui n'a encore été analysé que par moi. Je le rappelle en peu de mots : lorsque l'on perce un trou dans une lame de gypse, parallèle au clivage g^1, il arrive souvent que l'on détache deux feuillets l'un de l'autre ; l'un des deux se courbe, s'infléchit, prend la forme d'une calotte ellipsoïdale ; l'air pénètre par le trou et donne lieu au développement des anneaux colorés de Newton. Ces anneaux ont souvent des formes assez irrégulières ; mais, si l'on tient l'aiguille dont on se sert pour le forage bien perpendiculaire à la plaque, et si l'on tourne l'aiguille avec soin dans le trou déjà fait, on finit par produire des courbes assez grandes, dont la forme paraît être celle d'une ellipse.

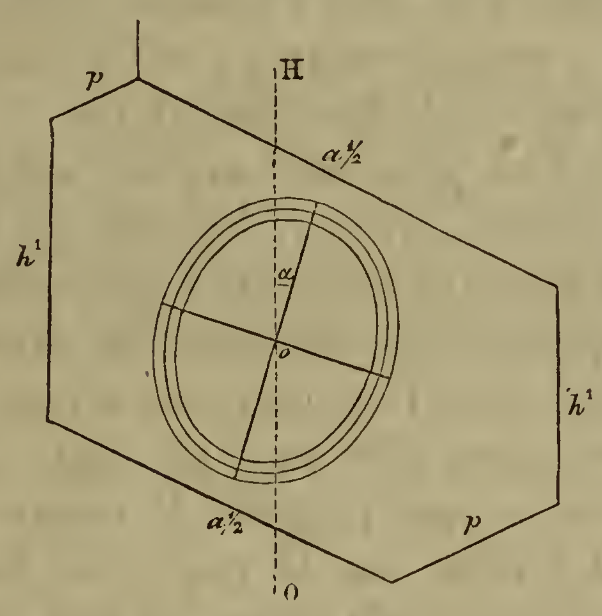
([1]) Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séances des 21 octobre, 4 novembre et 2 décembre 1872.

Les axes de ces courbes ont une direction assez constante, et les moyennes que j'ai obtenues pour leur direction et leur rapport sont les mêmes que celles des axes de conductibilité. J'ai, de plus, obtenu des anneaux colorés elliptiques, dont les directions étaient parfaitement parallèles à celles des deux clivages fibreux et vitreux, mais moins stables que la première [1]. Il me paraît évident que ces courbes mesurent les cohésions relatives des différentes files du plan réticulaire. Supposons, en effet, deux plans rectangulaires, A et B, B étant un plan de clivage. Il est plus facile de séparer dans le plan A, deux rangées parallèles à son intersection avec B que celles de direction différente. La cohésion normale y est donc probablement moindre pour ces deux rangées que pour les autres. Si l'on distingue, comme l'a fait Bravais [2], la cohésion normale

---

[1] La figure ci-dessous représente un fragment d'une plaque de gypse, parallèle à g^1, le clivage dominant, sur laquelle j'ai donné lieu par pression à des anneaux colorés.

$a^1/_2$ (face z de Haüy), plan de jonction des deux cristaux lenticulaires.



h^1, clivage vitreux : première direction de cohésion normale minima et de cohésion tangentielle maxima.

p, clivage fibreux : deuxième direction de cohésion normale minima et de cohésion tangentielle maxima.

OH parallèle à h^1, faisant avec le grand axe de l'ellipse un angle α de 17 degrés.

[2] V. Bravais, *Journal de l'École Polytechnique*, 34e cahier, t. XX, p. 167.

qui retient côte à côte deux rangées immédiatement voisines, de la cohésion tangentielle qui retient également l'un derrière l'autre deux éléments d'une même rangée, toutes ces rangées étant parallèles au clivage, on peut admettre aussi avec cet illustre savant que la cohésion normale au clivage est la plus grande et la cohésion tangentielle la plus petite de celles que l'on peut considérer dans le plan. Mais, s'il y a deux clivages dans le plan, il y aura deux maxima et deux minima. Il doit y avoir une résultante pour chacune de ces doubles directions.

Ainsi se trouvent reliées l'une à l'autre les directions de plus grande cohésion et celles des plus faciles clivages. Or, sur la face g^1 du gypse, le grand axe des anneaux colorés elliptiques a précisément la même direction que le grand axe de l'ellipse des conductibilités thermiques. Je pose cette question : y a-t-il toujours concordance entre les axes de conductibilité thermique et ceux de cohésion ? Les résultats de mes recherches démontrent de la manière la plus convaincante que, dans l'immense généralité des cas bien nets, il y a une concordance parfaite entre les clivages faciles et les grands axes de conductibilité.

Il faut, il est vrai, pour cela imaginer une direction résultant de plusieurs clivages, laquelle ne se prête pas toujours elle-même au clivage ; mais voici comment j'entends la chose : supposons deux directions de clivages inclinées l'une sur l'autre, et, si l'on veut, deux clivages égaux. Ces deux lignes font entre elles un angle aigu ; la bissectrice de cet angle est ce que j'appelle la résultante des deux clivages. Il est évident que la projection du clivage sur cette droite est plus grande que celle qu'on obtiendrait sur la droite perpendiculaire, sur la bissectrice de l'angle obtus.

Cela n'implique donc pas que la direction donnée comme résultante par plusieurs clivages soit toujours une direction de clivage plus facile que les autres. En estimant la

facilité avec laquelle on peut obtenir les clivages de directions différentes dans un cristal, on pourra la représenter par une ligne droite de longueur proportionnelle; on n'aura plus qu'à donner à ces droites, par rapport aux axes, la position des clivages qu'elles représentent; leurs projections sur les axes de conductibilité suivront le même ordre de grandeur que les axes eux-mêmes.

Cela posé, si l'on compare entre eux les clivages des différentes espèces observées jusqu'à présent et leurs axes de conductibilité, on verra se vérifier presque constamment cette règle :

Les clivages les plus faciles ou leurs résultantes sont parallèles aux axes les plus grands de conductibilité thermique, et inversement, même dans le cas de trois clivages.

Dans les cristaux du système klinorhombique, au moins dans ceux que j'ai soumis à mes expériences, lorsque le plan g^1 est perpendiculaire à deux clivages, le plus grand des deux axes de conductibilité thermique contenus dans le même plan se trouve souvent dans l'angle aigu formé par les deux clivages.

C'est ce que vont manifester, d'une manière éclatante, les tableaux qui suivent, où j'ai mis en parallèle les axes de conductibilité thermique, les clivages dominants et les signes optiques. J'ai accompagné d'un astérisque les noms des espèces que de Senarmont n'a pas étudiées.

Tableau I. — CRISTAUX A UN AXE OPTIQUE.

L'axe vertical ou de principale symétrie cristallographique est pris pour unité; les axes équatoriaux, tous égaux, ont pour mesure les rapports inscrits ci-dessous :

A. — *Espèces à grand axe des conductibilités horizontal.*

NOMS DES ESPÈCES.	SYSTÈMES CRISTALLINS.	CLIVAGES DOMINANTS.	ANGLE de l'axe principal et du clivage rhomboédrique dominant.	RAPPORTS des axes thermiq.	SIGNES optiques.
Antimoine*	Rhomboédrique.	Basique et rhomboédriques.	52°.52'.57"	1,591	"
Bismuth	Id.	Id.	"	"	"
Oligiste	Id.	Id.	32.37.43	1,1	"
Tourmaline* noire	Id.	Indistinct.	"	1,17	—
» blanche	Id.	Id.	"	1,164	—
» miellée	Id.	Id.	"	1,19	—
» violette	Id.	Id.	"	1,15	—
» de Gouverneur	Id.	Id.	"	1,15	—
Eudialyte*	Id.	Basique.	"	1,132	+
Pennine*	Id.	Id.	12. 9.35	1,1576	"
Dolomie*	Id.	Rhomboédriques.	47.46.52	1,05	—
Giobertite*	Id.	Id.	48.54.31	1,07	—
Sidérose*	Id.	Id.	48.26.05	1,09	—
Mésitinspath*	Id.	Id.	48.51.55	1,065	—
Anatase*	Quadratique.	Basique.	"	"	—
Apophyllite*	Id.	Id.	"	"	+

B. — *Espèces à grand axe des conductibilités vertical.*

NOMS DES ESPÈCES.	SYSTÈMES CRISTALLINS.	CLIVAGES DOMINANTS.	ANGLE de l'axe principal et du clivage rhomboédrique.	RAPPORT des axes thermiq.	SIGNES optiques.
Corindon	Rhomboédrique.	Rhomboédrique.	32°.35′.59″	0,9	+
Troostite de Franklin *	Id.	Prismatique.	″	0,854	+
Chabasie *	Id.	Rhomboédrique.	33. 1	0,984	+
Émeraude	Hexagonal.	Basique.	″	0,9	—
Calcaire	Rhomboédrique.	Rhomboédrique.	45.23.23	0,913	—
Apatite*	Hexagonal.	Prismatique et basique.	″	0,963	—
Pyromorphite *	Id.	Prismatique.	″	0,973	—
Quartz	Rhomboédrique.	Rhomboédrique.	37.46.53	0,762	+
Rutile	Quadratique.	Prismatique.	″	0,8	+
Cassitérite	Id.	Id.	″	0,79	
Zircon *	Id.	Id.	″	0,9	—
Paranthine *	Id.	Id.	″	0,845	—
Idocrase	Id.	Id.	1	0,95	—

On voit : 1° que la règle s'applique nettement aux espèces suivantes :

α antimoine, bismuth, eudialyte, pennine, dolomie, giobertite, sidérose, mésitinspath, anatase, apophyllite, parmi celles à grand axe horizontal ;

β corindon, troostite, chabasie, quartz, rutile, cassitérite, zircon, idocrase, paranthine, parmi celles à grand axe vertical ;

2° Que cette règle est indécise dans la tourmaline, le fer oligiste, l'apatite, la pyromorphite, à cause de leurs clivages indécis ;

3° Qu'elle n'est pas suivie dans le calcaire et l'émeraude.

Comme je l'ai fait observer dans ma Note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 2 décembre 1872, les deux substances qui font seules vraiment exception à la règle que j'ai posée sont précisément celles qui offrent cette singularité de se contracter, l'une normalement, l'autre parallèlement à l'axe, comme l'ont démontré Dulong, Mitscherlich et M. Fizeau. Il y a, je dois le dire, dans l'émeraude, un clivage prismatique, mais peu net.

Quant à l'oligiste, les clivages p, rares et difficiles, font un angle de 32° 37′ 43″ avec l'axe principal; mais cette espèce offre souvent un clivage a^1 assez net; l'axe des conductibilités y est horizontal. Je ne regarde pas le corindon comme faisant exception ; car le clivage rhomboédrique y est assez facile, et je n'ai pas pu le cliver parallèlement aux bases.

J'ajouterai enfin que j'ai décomposé les clivages rhomboédriques suivant deux droites, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe principal. Si cette ligne de plus grande pente d'une face rhomboédrique fait avec l'axe principal un angle aigu, la direction de la résultante est

l'axe principal ; c'est la perpendiculaire à cet axe dans le cas contraire.

Quant à la concordance du signe optique et du signe thermique, elle est à peu près générale pour les espèces à grand axe horizontal ; elle l'est beaucoup moins pour celles à grand axe des conductibilités vertical. Il en est de même dans les espèces à un axe optique, obtenues par des procédés chimiques dans les laboratoires, et dans lesquelles M. Lang a déterminé les ellipsoïdes de conductibilité. Les clivages n'y ont pas encore été étudiés. Celles que j'ai pu me procurer ont toutes des cassures inégales.

Tableau II. — CRISTAUX A DEUX AXES OPTIQUES.

Système orthorhombique.

Je prendrai toujours pour unité l'axe vertical que j'appelle c; a est l'axe horizontal antérieur, parallèle à la bissectrice de l'angle obtus; b est l'axe horizontal latéral, parallèle à la bissectrice de l'angle aigu de la base du prisme.

NOMS DES ESPÈCES MINÉRALES.	ORDRE ET RAPPORT des axes de conductibilité thermique.	CLIVAGES DOMINANTS ou leurs résultantes parallèles aux axes de cristallisation.
Barytine du Cornouailles*.. » d'Auvergne*......	$a:b:c = 1,064:1,0264:1$ $a:b:c = 1,063:1,027:1$	1° p. 2° g^1. 3° mm clivages obliques, peu efficaces, vis-à-vis de g^1, parallèle à une section principale.
Célestine des États-Unis *...	$b:a:c = 1,0834:1,037:1$	1° p. 2° m, m.
Anglésite *...............	$b:a:c = 1,14:1,12:1$?	m, m et p, tous imparfaits.
Karsténite *...............	$c:a:b = 1:0,971:0943$	1° g^1 (T de Haüy). 2° p (plan des axes optiques). 3° h^1 (normal à la bissectrice aiguë).
Staurotide des Alpes........	$c:a:b = 1:0971:0,901$	g^1.
Liévrite *.................	$a:b:c = 1,155:1,005:1$	1° p. 2° g^1.
Stibine..................	$c:a:b = 1:0,689:0,536$	1° g^1. 2° p, m, m.
Aragonite................	$a > c > b$	g^1.
Pinite....................	Grand axe vertical.	Clivages verticaux.
Mica * de Sibérie (biaxe)... » verdâtre (biaxe)...... » vert foncé (uniaxe)....	$a:b = 1,06$ $a:b = 1,08$ $a:b = 1,04$	1° p; 2° g^1. / Id. / Id. — Plan des axes optiques g^1.
» du Delaware (biaxe).. » de New-York (biaxe).. » » (uniaxe).	$b:a = 1,039$ $b:a:c = 2,51:2,417:1$ $b:a:c = 2,45:2,3:1$	1° p; 2° h^1. / Id. / Id. — Plan des axes optiques h^1.
Bournonite..............	$c:a:b = 1:0,775:0,763$	1° g^1. 2° h^1 et p indistincts.
Topaze..................	$a > b > c$?	p.

Pour rendre ce tableau plus complet, je dois rappeler la comparaison des axes de conductibilité thermique, et de ceux des anneaux colorés elliptiques que j'ai obtenus dans un mica à deux axes optiques de Chester (Pensylvanie) (*voir* page 55 de ce Mémoire). Le grand axe de ces anneaux y est parallèle au plan des axes optiques, et il a pour mesure 1,043, en prenant pour unité le petit axe parallèle à g^1. J'ai trouvé le même accord dans la barytine entre les deux sortes d'axes, ceux de conductibilité thermique et ceux d'anneaux colorés elliptiques, qui s'étaient dessinés d'eux-mêmes entre deux lames parallèles à la base dans un cristal de cette substance autour du point que j'échauffais [1].

Note pour le Tableau III. — *Axes cristallographiques.* — Comme je l'ai dit précédemment, j'appelle, dans le tableau suivant, b l'axe perpendiculaire au plan de symétrie, parallèle à la diagonale horizontale de la base; c' est l'axe de la zone verticale formé par les faces m, g^1, h^1; a' est l'axe parallèle à la diagonale oblique de la base.

Axes des conductibilités. — b est l'axe perpendiculaire au plan de symétrie; c est l'axe le plus voisin de l'axe de figure c'; d est l'axe le plus rapproché de l'axe de figure a; les deux axes c et a sont, comme les axes c', a', renfermés dans le plan de symétrie.

---

[1] Je ne regarde pas comme définitifs les résultats que j'ai obtenus dans l'anglésite : 1° parce que les plaques essayées ne provenaient pas toutes de la même localité; 2° parce qu'elles ne sont pas parallèles aux sections principales; 3° parce qu'elles étaient trop étroites pour me permettre d'y établir l'équilibre de température.

Tableau III.

Système klinorhombique ou uni-oblique.

ESPÈCES MINÉRALES.	ORDRE ET RAPPORTS des axes de conductibilité thermique.	ANGLES DES AXES c ET c'.	CLIVAGES DOMINANTS ou leurs projections sur les axes dont ils sont le plus rapprochés.
Amphibole trémolite*......	$c:b:a = 1:0,754:0,6$	5 degrés en avant.	1° m. 2° h^1 et projection de m sur b. 3° g^1.
Amphibole hornblende*.....	$c:b:a = 1:0,8:0,706$	Id.	Id.
Pyroxène diopside........	$c:a:b$	"	1° m. 2° g^1 et projection de m sur a. 3° h^1.
Pyroxène augite............	$c:a:b$	"	Id.
Épidote*..................	$b:c:a = 1,0878:1:0,934$	14°30′ en avant.	1° p. 2° h^1.
Feldspath orthose...........	$c:b:a = 1:0,951:0,793$	4 degrés en avant. 4 degrés en arrière quelquefois.	1° p, 2° g^1 } intersection : a. 3° m, m } intersection : c. Ordre des clivages, $a:c:b$.
Gypse.....................	$c:a:b = 1:0,8:0,65$	17 degrés.	1° g^1. 2° h^1. 3° p.

(*Voir* la Note pour ce Tableau, page 77.)

Ainsi, dans les espèces à deux axes optiques, étudiées jusqu'ici, la règle de concordance entre les clivages les plus faciles et les axes de plus grande conductibilité s'applique généralement pour les trois sections principales. Elle n'est pas très-apparente pour l'anglésite, où les clivages sont imparfaits, ni pour la base, dans la célestine; cependant je ne fais cette observation pour la dernière espèce que par scrupule, attendu que le clivage parallèle à g^1 s'y observe peu net et rare. La règle est donc vraie, lorsque le clivage est facile, excepté pour une direction de l'orthose, où l'observation la contredit sans doute comme possible. Dans l'orthose b devrait être le plus petit axe : il est l'axe moyen; mais il est remarquable que dans cette substance il y ait aussi contraction suivant l'axe b, en même temps que suivant une direction assez voisine de l'axe c (*voir* M. Fizeau, *loc. cit.*).

RÉSUMÉ.

Des quarante-quatre espèces minérales réunies dans les tableaux qui précèdent, dix-huit avaient été déjà étudiées avant mes recherches. Matteucci avait fait connaître la forme déprimée de l'ellipsoïde des conductibilités thermiques dans le bismuth; de Senarmont avait déterminé l'orientation et la forme générale de ces ellipsoïdes dans la cassitérite, le fer oligiste, la staurotide, la barytine, l'arragonite et la topaze; il avait en outre mesuré leurs axes dans le rutile, l'idocrase, le corindon, le quartz, le béryl, le calcaire, la bournonite, la stibine, l'orthose, l'augite et le gypse. J'ai pu compléter la connaissance des ellipsoïdes de la staurotide et de la barytine, en donnant la mesure des longueurs relatives de leurs axes. J'ai déterminé la surface des conductibilités thermiques dans les autres espèces au moyen de mon procédé, qui évite le perçage des plaques. Mes résultats diffèrent peu de ceux de mon

célèbre devancier. Aux dix-huit ellipsoïdes connus, j'en ai ajouté, comme on le voit, vingt-six, dont je viens de terminer l'étude; ce qui m'a permis d'apercevoir une relation qui avait échappé jusqu'ici aux différents observateurs.

De Senarmont avait bien remarqué l'allongement de l'ellipsoïde dans plusieurs espèces à un axe optique; mais il n'y avait là, disait-il, qu'une *coïncidence fortuite*.

Aujourd'hui trente-cinq des espèces étudiées me paraissent démontrer cette règle : dans les substances minérales, dont le réseau cristallin a conservé son équilibre normal, l'ordre est le même pour la grandeur d'un axe de conductibilité thermique et pour la facilité du clivage qui lui est parallèle. Lorsque les clivages se produisent obliquement par rapport aux sections principales de l'ellipsoïde des conductibilités thermiques, il faut les décomposer suivant les sections principales; c'est évidemment à la section la plus voisine du clivage que sera parallèle un axe plus grand. Les anneaux colorés que j'ai développés entre les plans du réseau cristallin, dans le mica, la barytine et le gypse, en y introduisant de l'air en lames minces, me paraissent confirmer cette assertion.

Dans le calcaire, l'émeraude et l'orthose, la règle est pourtant démentie. J'ai rapproché plus haut de cette anomalie celle de la contraction que subissent les cristaux de ces trois espèces, lorsqu'on élève la température.

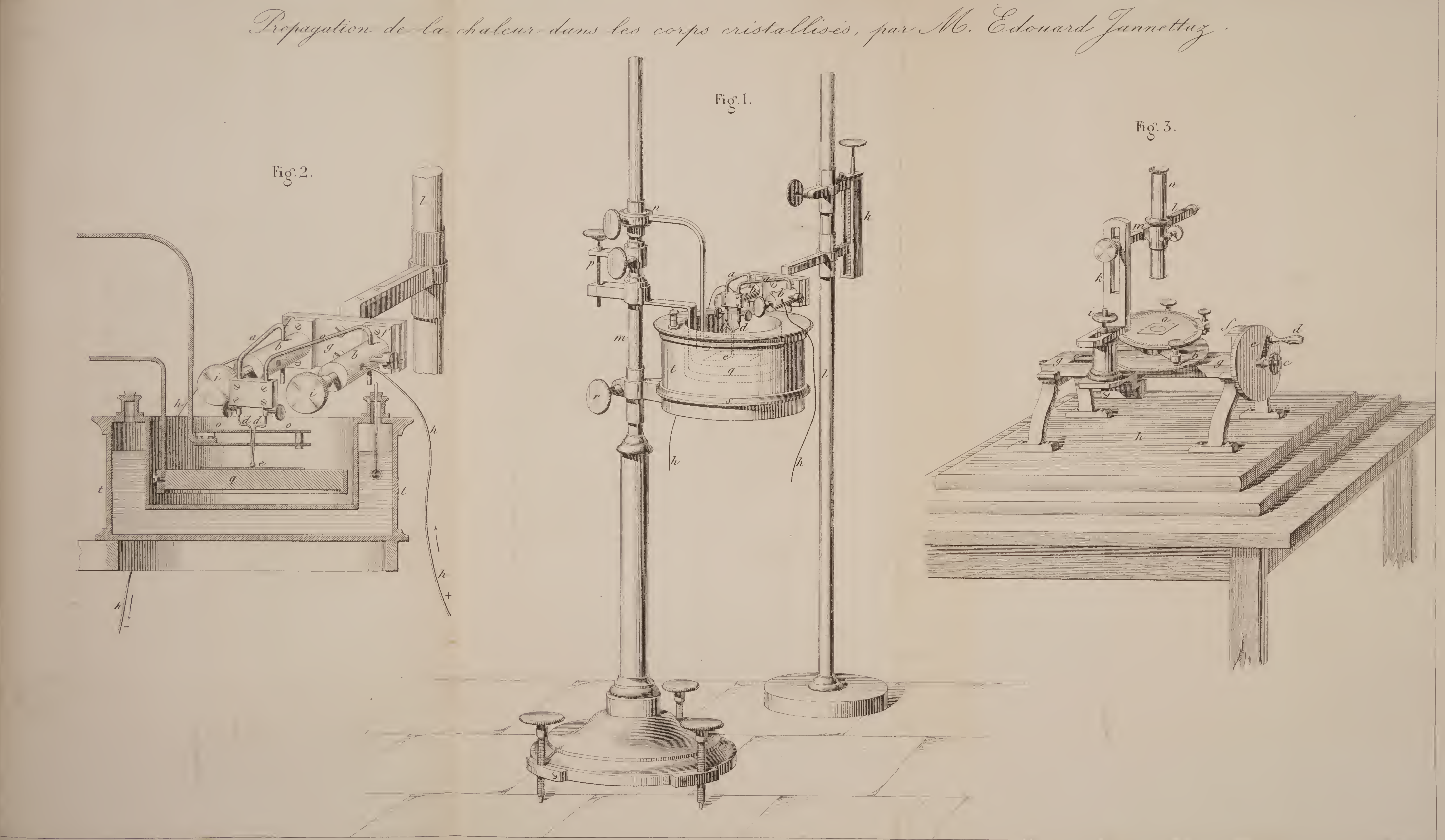
Je dois noter aussi cette autre singularité, signalée par Bravais dans l'émeraude, où « les indices tirés du clivage ne sont pas complétement d'accord avec ceux qui se déduisent de la structure extérieure [1]. »

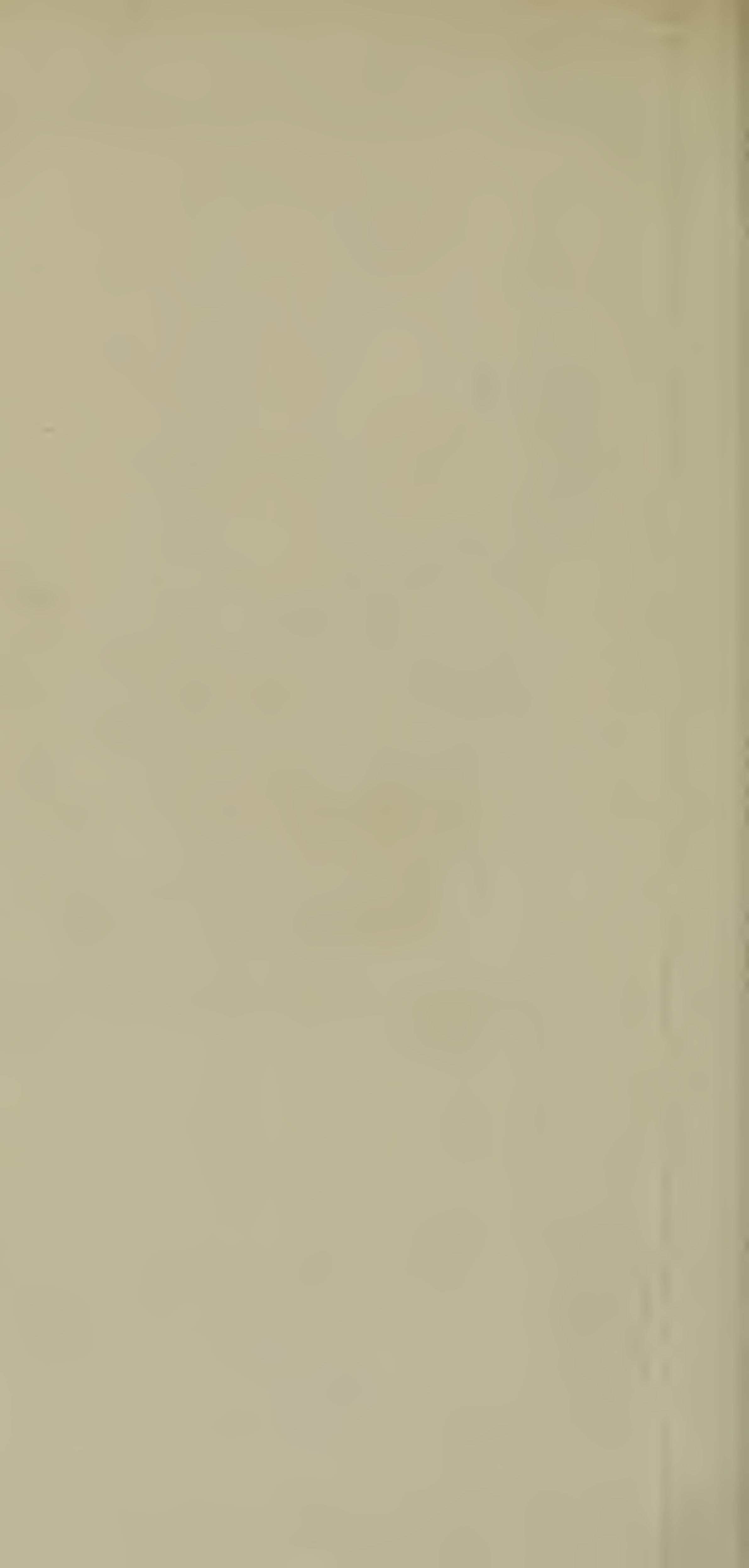
Je ferai remarquer encore à ce propos l'opposition si nette des formes dominantes du calcaire, qui sont généralement aiguës, et de celles de la dolomie, où les rhombo-

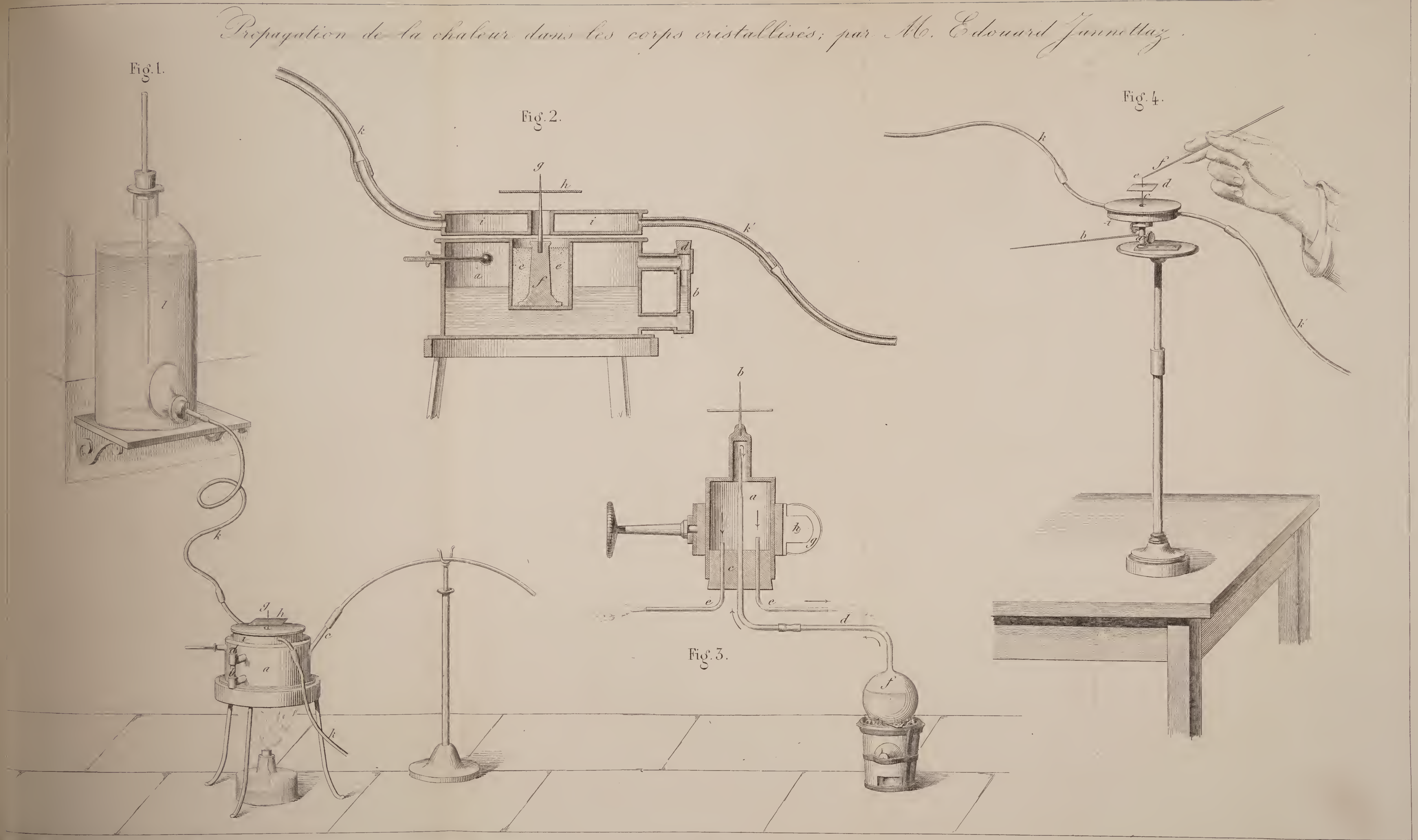
---

[1] V. BRAVAIS, *Journal de l'École Polytechnique*, t. XX, p. 174.

Propagation de la chaleur dans les corps cristallisés, par M. Édouard Jannettaz.







Legay, imp, rue de la Bûcherie, 1, à Paris

Faguet del.

Dulos sc.



èdres obtus sont beaucoup plus fréquents. L'un est frappé du même contraste, lorsque l'on compare les formes dominantes surbaissées ou tabulaires du fer oligiste aux cristaux toujours allongés, aigus du corindon. Les axes de conductibilité dans ces espèces éprouvent la même inversion : ce qui est une conséquence de la relation de ces axes et des clivages, puisque les clivages sont en général les indices de la structure du réseau, qui commande elle-même aux formes extérieures.

Pourquoi un clivage plus facile entraîne-t-il si généralement une plus facile propagation de la chaleur?

On comprend que la chaleur atteignant non pas seulement l'éther, mais la matière elle-même d'un corps, et de plus ayant ses vibrations transversales, se propage plus intense parallèlement que normalement aux plans de clivage; or, d'après l'hypothèse de Bravais, laquelle semble démontrée par les conséquences qu'il en obtient, la cohésion normale à un clivage serait un *minimum*, et la tangentielle un *maximum*. La chaleur éprouverait donc moins de difficulté à côtoyer qu'à franchir une direction de cohésion maxima [1], ou de plus grande densité réticulaire.

Au contraire, deux expériences de de Senarmont, que j'ai citées, p. 11, lui ont prouvé que la compression d'un solide y rend plus pénible la propagation de la chaleur dans laquelle les molécules se trouvent plus rapprochées que dans les autres; mais il remarque lui-même qu'il y a dans ces deux cas un équilibre forcé.

Je réserve pour un examen spécial ce problème qui me semble si digne d'intérêt.

Je me suis appliqué jusqu'à présent à obtenir des résultats nets et indépendants de toute théorie. J'ai obtenu mes nombres avant d'avoir conçu aucune loi, ni même aucune règle, ou, si l'on aime mieux, aucune concordance

---

[1] *Voir* Bravais, *loco citato*.

entre les clivages et les axes de conductibilité. Cette concordance a été vérifiée sur les résultats déjà nombreux de l'expérience ; j'ai donc lieu de croire qu'elle sera également vérifiée par mes recherches ultérieures.

Je sais que je n'ai pas jusqu'ici tenu compte de l'influence que la diathermanéité d'un assez grand nombre de substances cristallisées pourrait avoir sur la manière dont elles conduisent la chaleur ; mais dans la presque totalité des pierres, même transparentes, étudiées à ce point de vue, le pouvoir diathermane est presque tout à fait nul pour les radiations calorifiques obscures. J'espère combler une partie de ces lacunes dans un prochain Mémoire.

Je ne veux pas terminer ce travail sans exprimer à M. Desains ma vive gratitude pour les savants et utiles conseils qu'il m'a donnés.

NOTE SUR LA DÉTERMINATION DES DIMENSIONS RELATIVES DE LA FORME FONDAMENTALE DE L'AMBLYGONITE ;

Par M. DES CLOIZEAUX.

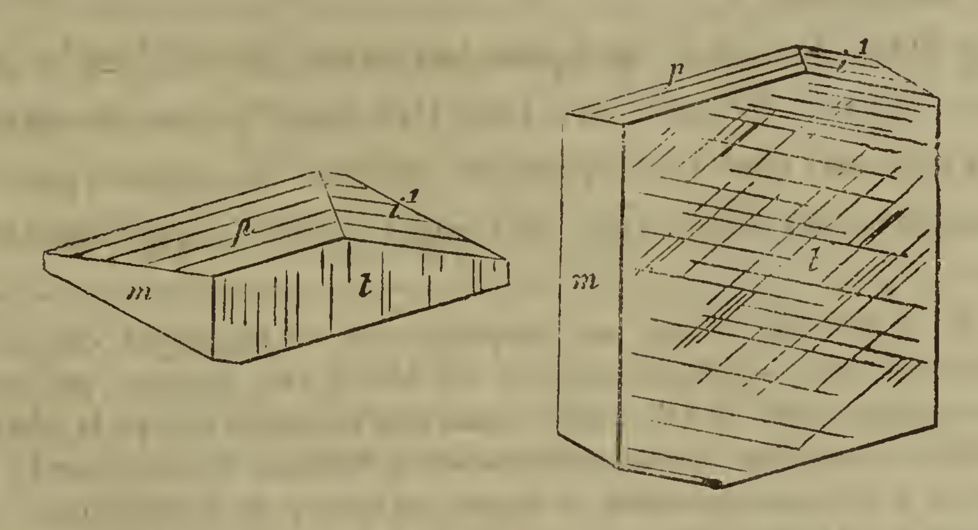
D'après les observations optiques et cristallographiques que j'ai communiquées à plusieurs reprises à l'Académie des Sciences [1], et d'après les analyses de MM. Pisani, de Kobell et Rammelsberg, rapportées dans un Mémoire que j'ai inséré en novembre dernier aux *Annales de Chimie et de Physique* [2], on doit admettre que l'*amblygonite* et la *montebrasite* constituent deux espèces distinctes, quoique de compositions très-voisines. Les deux espèces

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séances des 31 juillet 1871, 27 novembre 1871 et 15 juillet 1872.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII (*Mémoire sur une nouvelle localité d'amblygonite et sur la montebrasite, nouveau phosphate d'alumine et de lithine hydraté*).

appartiennent au système triclinique; mais, jusqu'à ce jour, on n'avait pu déterminer la forme exacte du parallélépipède primitif que pour la montebrasite. De nouveaux échantillons rapportés de Montebras l'automne dernier, par M. Bertrand, m'ont permis de faire la même détermination, d'une manière complète, pour l'amblygonite. Ces échantillons présentent, en effet, outre les deux clivages inclinés de 105°44′, sur lesquels je m'étais déjà appuyé pour fixer l'orientation du plan des axes optiques, deux autres clivages faisant respectivement, avec chacun des deux premiers, un angle très-obtus voisin de 152 degrés. Suivant la prédominance des faces parallèles à p ou à t, les masses nouvelles se réduisent en solides analogues à l'une des deux figures ci-jointes, qui représentent le parallélépipède primitif pmt, dont l'angle de droite i est remplacé par la troncature i^1. Le clivage suivant m est le plus facile à obtenir ; suivant p, il s'obtient un peu moins facilement, et suivant i^1 encore moins facilement. Suivant t, au lieu d'un véritable clivage, il pourrait bien n'exister que des plans de séparation facile, car on remarque souvent sur p et sur i^1 des fissures *inégalement* espacées, parallèles à l'intersection de ces faces avec t, et le choc découvre des surfaces luisantes analogues à celles qui constituent l'enveloppe habituelle des cristaux non clivés.



L'éclat vitreux, très-prononcé sur m et sur p, l'est un

peu moins sur i^1 ; quant à t, son éclat est légèrement nacré et quelquefois un peu opalescent, par suite d'un commencement de kaolinisation qui ne se manifeste que dans sa direction et sur un certain nombre d'échantillons.

Aucune des surfaces produites par les clivages dont il vient d'être question n'est assez unie pour se prêter à des mesures d'angles très-exactes; aussi n'est-ce qu'en prenant la moyenne d'observations répétées sur de nombreux fragments que je me suis arrêté aux données suivantes, à l'aide desquelles ont été déterminées les dimensions du parallélépipède obliquangle fondamental :

$$^{\star}mt = 151^\circ 4'\,;\quad ^{\star}pm = 105^\circ 44'\,;\quad ^{\star}pt = 95^\circ 20'\,;$$
$$^{\star}i^1 m = 96^\circ 15'\,;\quad ^{\star}i^1 t = 99^\circ 14'\,;$$
$$pi^1 = 152^\circ 57' \text{ (calculé)},\quad 152^\circ 10' \text{ (observé)}:$$
$$b : c : h :: 1000 : 1034{,}013 : 454{,}925.$$

Angle plan de la base.................. $152^\circ 29' 12''$,
Angle plan de m.................... $71^\circ 56' 22''$,
Angle plan de t..................... $113^\circ 12' 24''$;

$$D = 987{,}832\,;\quad d = 242{,}406\ (^1).$$

Sauf l'angle $pm = 105^\circ 44'$, très-voisin de son correspondant = 105 degrés dans la montebrasite, aucune des autres incidences n'offre le moindre rapport avec celles de cette substance.

Le plan des axes optiques est situé dans l'angle aigu $pm = 74^\circ 16'$. Quant aux lamelles hémitropes excessivement minces, que j'ai signalées comme bissectant presque exactement cet angle aigu et l'angle obtus supplémentaire

---

(1) M. Breithaupt a cité, sur l'amblygonite de Penig, un clivage qui tronquerait l'arête aiguë $pm = 74^\circ 16'$ en faisant avec chacune des faces p et m un angle voisin de 126 degrés; mais je n'ai jamais aperçu la moindre trace de ce clivage sur les échantillons de Montebras. Si l'on cherche à le rapporter à la forme primitive ci-dessus, on trouve qu'il aurait pour symbole c^1 et pour incidences : $pc^1 = 129^\circ 37'$; $c^1 m$ adjac. $= 124^\circ 39'$.

sur les anciens échantillons décrits dans mes Communications à l'Académie de 1871 et 1872, elles existent aussi sur les nouveaux; elles y sont même si nombreuses et si serrées, qu'à travers des plaques très-minces on ne peut voir les anneaux colorés et mesurer l'écartement des axes optiques qu'en quelques plages peu étendues. Quelquefois ces lamelles manifestent leurs traces sur t par deux séries de stries fines inclinées entre elles d'environ 49 degrés (le calcul indique 48° 47'), celles qui bissectent l'angle obtus de 105° 44' fournissant la série la plus nombreuse et la plus remarquable par son parallélisme avec l'arête $\frac{i^1}{t}$.

Deux plaques passablement normales à la bissectrice aiguë *négative* m'ont donné, pour l'écartement apparent des axes dans l'huile, l'une $2H = 52°47'$, l'autre $2H = 55°40'$ (rayons rouges). Dans l'air comme dans l'huile, la dispersion des axes est faible et $\rho > \nu$. On observe une dispersion *tournante* assez notable, combinée à une faible dispersion *inclinée*.

L'amblygonite à quatre clivages offrant le commencement de kaolinisation dont j'ai parlé plus haut, et communiquant à la flamme du chalumeau une couleur rouge moins mélangée de jaune que la variété lilacée, analysée d'abord par M. Pisani, j'ai pensé que la recherche de sa composition chimique pouvait être de quelque intérêt. En opérant sur des fragments extraits d'un échantillon bien frais, M. Pisani a trouvé :

Fluor	10,40
Acide phosphorique	46,85
Alumine	37,60
Lithine	9,60
Soude	0,59
Perte au feu	0,14
	105,18

Densité : 3,076.

Les résultats de cette analyse sont presque identiques avec ceux que M. Rammelsberg a obtenus pour l'amblygonite de Montebras; ils se distinguent de ceux qu'avait fournis la variété lilacée par l'absence d'oxyde de manganèse et par une proportion de soude beaucoup plus faible. On peut donc dire que, si cette base existe toujours dans l'amblygonite, elle s'y montre en quantités très-variables (M. de Kobell en a trouvé jusqu'à 5,30 pour 100), et c'est surtout l'absence complète d'eau et une plus forte teneur en fluor qui différencient chimiquement cette substance de la montebrasite [1].

---

[1] La Note précédente avait paru dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 10 février 1873, lorsque j'ai reçu un nouveau travail de M. de Kobell (*Sitzungsberichte de l'Académie des Sciencee de Munich*, séance du 4 janvier 1873) montrant que la montebrasite (hébronite, de Kobell) ne contient pas toujours uniquement de la lithine, comme les variétés de Montebras et d'Hébron examinées jusqu'ici, et que la couleur qu'elle communique à la flamme du chalumeau est parfois insuffisante pour la distinguer de l'amblygonite.

Une montebrasite d'Auburn, Maine (États-Unis), donne, en effet, au chalumeau une coloration rouge jaunâtre qui annonce la présence de la soude et de la lithine, et elle contient, d'après M. de Kobell :

Fluor	5,50
Acide phosphorique	49,00
Alumine	37,00
Lithine	7,37
Soude	1,06
Eau	4,50
	104,43

Densité : 3,06

RÉPONSE A LA DERNIÈRE NOTE DE M. BERTHELOT SUR LE CALORIMÈTRE A MERCURE [1];

Par M. P.-A. FAVRE.

En répondant à la dernière Note de M. Berthelot [2], et pour clore définitivement le débat, mon seul but est de ramener la discussion sur son véritable terrain, et d'éclairer certains points d'une critique qui m'a paru manquer de précision.

A mon sens, M. Berthelot se plaint, à tort, de ce que je n'ai pas répondu à ses critiques. En effet, qu'avais-je à répliquer au sujet du calorimètre à mercure, lorsque M. Berthelot s'est borné à répéter que mon instrument n'avait pas sa confiance? Quant à son observation sur la correction qu'il faut faire subir au nombre qui exprime la longueur de marche du mercure dans le tube calorimétrique, pendant toute la durée d'une expérience, je m'en étais rapporté au jugement des physiciens auxquels M. Berthelot avait fait appel le premier. Ils savent que cette observation n'est que spécieuse, et qu'elle indique de la part de son auteur quelque inexpérience de ce genre d'opérations.

Cela dit, voyons si « j'ai introduit une nouvelle contro-» verse fondée sur des réclamations sans fondements ».

---

[1] La Rédaction des *Annales* devait ouvrir libéralement les pages de son journal aux deux savants dont les travaux ont si souvent contribué à enrichir ce Recueil. Elle considère aujourd'hui la discussion élevée entre eux comme terminée par les éclaircissements que chacun d'eux a fournis.
(*Note des Rédacteurs*.)

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, décembre 1872.

I. — Chaleur de formation des composés organiques.

Comment M. Berthelot peut-il supposer que J.-T. Silbermann et moi ayons fait la combustion d'un si grand nombre de composés organiques, *choisis dans les mêmes séries et dans des séries parallèles*, *en rapprochant les composés isomères*, etc., dans le seul but de nous éclairer sur leur valeur comme combustibles! M. Berthelot ne devait-il pas admettre que la combustion des composés organiques, ainsi choisis, avait pour objet d'arriver à la connaissance de leurs *chaleurs de formation*, à l'aide du calcul bien simple dont nous avons fait usage, il y a déjà longtemps, en parlant de la *chaleur de combustion* de l'oxyde de carbone? (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 405.)

M. Berthelot n'a donc pas eu le mérite d'avoir fait connaître le premier les *chaleurs de formation* [1] des composés organiques que nous avons brûlés. Ces nombres, une fois bien établis, il devenait possible, en partant des lois qui président à l'arrangement des éléments simples qui entrent dans ces composés, ou *lois atomiques de formation*, de calculer les *lois thermiques de formation*, et de passer de l'un des termes d'une série soit à un autre terme de la même série, soit à un terme correspondant des séries parallèles. M. Berthelot n'a pas fait connaître non plus la méthode de calcul des *chaleurs de formation*; nous l'avons employée pour la première fois, Silbermann et moi, en partant de la *chaleur de combustion* de l'oxyde de carbone, ainsi que je l'ai dit plus haut.

Après notre publication, chacun pouvait atteindre le

---

[1] Obtenues en partant, bien entendu, des chaleurs de combustion des *éléments simples* (pris à l'état ordinaire) qui entrent dans ces composés, *chaleurs de formation* qu'il ne faut pas confondre avec les *lois thermiques de formation*.

but signalé ; c'est ce qu'a fait, quelques années après, et d'une manière très-heureuse, M. Berthelot qui, à cette occasion, me semble, cependant, avoir beaucoup trop insisté sur la synthèse de l'acide formique. C'est assurément l'une des plus belles expériences de ce savant ; mais, dans la question qui nous occupe, l'auteur me paraît en avoir exagéré l'importance. Moi-même, j'ai essayé plus tard, et dès que cela m'a été possible, d'établir les mêmes calculs pour les acides de la série $C^{2n}H^{2}O^{4n}$, en partant de l'électrolyse de ces acides.

M. Berthelot avance que « les *chaleurs de formation* » des composés organiques que nous avons étudiés, » J.-T. Silbermann et moi, ne sont pas plus exprimées » dans notre Mémoire que la théorie d'une planète n'est » exprimée dans les registres d'observations qui servent à » la calculer ».

Il paraît admettre que nous nous sommes attribué le mérite, si c'en est un, d'avoir, les premiers, signalé la méthode du calcul des *chaleurs de formation* des composés à l'aide des *chaleurs de combustion*. Or cette revendication n'a jamais été dans notre pensée, et M. Berthelot ne peut la faire pour lui-même.

II. — Corps explosifs.

M. Berthelot explique le dégagement de chaleur qui accompagne la ségrégation chimique de ces composés autrement que nous ne l'avions fait ([1]).

Pour M. Berthelot, le problème ne consiste pas à chercher l'origine de la chaleur ainsi produite dans l'*état allo-*

([1]) Pourquoi M. Berthelot, en faisant observer que l'existence de certains composés, destructibles avec dégagement de chaleur, était connue longtemps avant moi, et en citant, à cette occasion, l'eau oxygénée, le chlorure d'azote, etc., ne cite-t-il pas également le protoxyde d'azote? En parlant de ce corps, le premier composé *explosif* étudié par nous, avons-nous manqué de rapporter à Dulong le mérite d'avoir signalé, le premier, cette propriété de se détruire avec dégagement de chaleur?

tropique de quelques-uns des éléments constituants des composés explosifs, ainsi que nous l'avons admis. Notre explication ne nous avait pas semblé douteuse pour l'oxygène dans le protoxyde d'azote et pour l'hydrogène dans les acides. Je crois avoir prouvé depuis, en effet, que l'hydrogène obtenu par l'électrolyse [1] dégage, après sa ségrégation, une certaine quantité de chaleur, toujours la même, quel que soit l'acide électrolysé, et non transmissible au circuit. Suivant M. Berthelot, l'origine de cette chaleur s'explique « par le mode d'assemblage de l'en» semble des éléments ».

Comparons les deux systèmes d'idées :

Les exemples suivants, que je pourrais multiplier, permettront de saisir facilement l'explication que j'essaye de faire prévaloir :

Premier exemple : Le protoxyde d'azote $AzO = 2$ vol. se décompose, d'abord en $Az = 2$ vol. et en $O = 2$ vol., comme dans le composé dont O se sépare, ce qui constitue un premier phénomène qui est *thermonégatif*. A ce phénomène de ségrégation succéderait un phénomène d'agrégation, les 2 volumes d'oxygène se condensant en 1 volume; de là, un second phénomène qui est *thermopositif*, et qui l'emporte sur le premier.

En admettant ce qui précède, on n'arrive pas à conclure qu'une décomposition peut être accompagnée d'un phénomène *thermopositif*, et qu'une combinaison peut être accompagnée du phénomène contraire. C'est cependant à quoi l'on arriverait nécessairement en partant de l'explication proposée par M. Berthelot.

Second exemple : Lorsqu'on électrolyse les acides, l'acide formique, par exemple, celui-ci se décompose en

---

[1] Je rappelle que j'ai établi depuis longtemps que l'hydrogène produit dans le voltamètre ne provient pas de l'eau, laquelle n'est pas un électrolyte. C'est ce que M. Bourgoin est venu confirmer à son tour. (*Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1873.)

$H = 4$ vol., comme dans le composé dont il se sépare, et en C^2O^4H. Il y a emprunt d'une quantité de chaleur considérable fait à la pile. C'est là un premier phénomène qui est *thermonégatif*, auquel succède, d'une part, un phénomène de combinaison (les 4 volumes d'hydrogène se condensant en 2 volumes), lequel est *thermopositif*; d'autre part, et simultanément, il y a destruction du composé *explosif* $[2(C^2O^4H)]$ en $2CO^2$ et $C^2O^4H^2$ (d'après M. Bourgoin). Cette destruction s'opère nécessairement avec dégagement de chaleur.

L'acide oxalique, soumis à l'électrolyse, présente des phénomènes qui sont du même ordre et d'une grande netteté.

Ce que je viens de dire de l'acide formique me conduit à présenter les considérations suivantes :

La constitution de l'acide formique, comme celle de tous les acides organiques, en s'appuyant sur leur électrolyse, paraît *rationnelle* et non *empirique* comme elle le serait en partant de la synthèse de l'acide formique réalisée par M. Berthelot, quelque élégante qu'elle soit [1].

---

[1] Ma réponse à M. Berthelot était rédigée et composée dans ces *Annales* lorsque j'ai eu connaissance de la Note de M. Thomsen (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 18, décembre 1872).

Dans cette Note, M. Thomsen, en s'appuyant sur des expériences qui lui sont propres sur la chaleur de combustion de l'acide formique (déduite de l'action de l'hypermanganate de potasse), croit devoir repousser les conclusions de M. Berthelot sur la chaleur de formation de cet acide par ses éléments : eau et oxyde de carbone. Les anomalies disparaissent en faisant intervenir le nouveau nombre de M. Thomsen, et l'auteur fait observer, avec raison, que MM. Favre et Silbermann s'étaient exprimés de la manière suivante dans leur Mémoire (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 438).

« Cette combustion a été difficile à effectuer; aussi prévenons-nous que » la chaleur de combustion obtenue doit s'écarter du nombre théorique. » Cet acide n'a éprouvé, dans une expérience, qu'un commencement de » combustion; il a fallu deux allumages successifs rien que pour brûler » 500 milligrammes, à peu près, et nous sommes restés constamment au-» dessus de la température ambiante. »

M. Thomsen fait remarquer que la lecture de ce passage a dû échapper, sans doute, à M. Berthelot, puisqu'il n'en a pas tenu compte et a établi, sur la base précitée, ses calculs sur la chaleur de formation de l'acide formique.

La *loi thermique de formation* des autres composés ne peut pas être déduite nécessairement de leur synthèse Leur analyse ne peut non plus conduire sûrement à leur *constitution rationnelle*. Par exemple, l'acide formique, se décomposant en oxyde de carbone et en eau, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, et se formant synthétiquement par l'association de l'eau à l'oxyde de carbone (sous l'influence de la potasse en dissolution concentrée), ne doit pas être considéré pour cela comme un hydrate d'oxyde de carbone, pas plus que l'alcool ne doit être considéré comme un hydrate d'éther, ou comme un hydrate d'hydrogène bicarboné, parce qu'il éprouve ces dédoublements sous l'influence de l'acide sulfurique, ou parce que l'eau et l'hydrogène bicarboné peuvent synthétiquement reconstituer l'alcool, ainsi qu'il résulte des belles expériences de M. Berthelot. Bien plus, les idées qui ont cours aujourd'hui sur la constitution rationnelle des composés dont nous avons fait connaître les *chaleurs de formation* ne permettent d'attacher qu'une importance secondaire aux *modes de formation* dont nous venons de parler. Ce sont là simplement des *formules équivalentes*, suivant l'heureuse expression de M. Chevreul.

En résumé, j'ai admis que les corps peuvent entrer dans les composés sous des *états allotropiques* différents, *sans faire intervenir le mode d'assemblage de l'ensemble des éléments qui entrent dans ces composés,* pour me servir des expressions de M. Berthelot. Ces corps sortent d'abord des composés tels qu'ils y sont entrés, et la chaleur dégagée, dans quelques cas de ségrégation chimique, s'explique facilement par la modification que les éléments subissent dans leur constitution, immédiatement après leur mise en liberté. Cette modification est accompagnée d'un phénomène *thermopositif* qui l'emporte sur le phénomène *thermonégatif,* dû à la décomposition antérieure, ainsi que je l'ai dit plus haut au sujet de la décomposition du protoxyde d'azote.

Je reviens à l'explication proposée plus tard par M. Berthelot, du dégagement de chaleur qui accompagne la destruction des corps explosifs. « J'explique, dit-il, la chaleur » dégagée par le mode d'assemblage de l'ensemble des éléments dans le corps composé [1]. »

Ce passage ne me paraît pas clair : il pourrait même consacrer une erreur grave.

Si, partant, par exemple, de la synthèse de l'acide formique, M. Berthelot admettait que l'oxyde de carbone et l'eau constituent l'*ensemble des éléments* de ce composé, il ne pourrait expliquer sa formation autrement que je ne l'ai fait pour le protoxyde d'azote : sinon il faudrait admettre que l'oxyde de carbone et l'eau (lesquels, avant de s'associer, ne subissent aucune modification allotropique) peuvent se combiner en absorbant de la chaleur. D'où il résulterait (quelle que soit la manière de considérer la synthèse des corps) que les éléments constituants pourraient absorber de la chaleur en se combinant entre eux, ce qui est inadmissible.

En désignant sous le nom d'*exothermiques* et d'*endothermiques* les réactions [2] qui donnent naissance aux composés, selon que ces réactions ont lieu avec dégagement ou avec absorption de chaleur, M. Berthelot me paraît donc avoir introduit des noms inutiles et consacrant une erreur, ainsi que je l'ai dit dans ma dernière Note. M. Berthelot n'a pas répondu à cette observation, la plus importante de celles que je lui avais adressées.

III. — Mélanges explosifs.

M. Berthelot avance que, longtemps avant moi, on avait reconnu le dégagement de gaz et la production de chaleur

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, décembre 1872, p. 537.

[2] Je ferai remarquer à M. Berthelot que la base de mon argumentation est restée la même malgré la substitution, bien involontaire de ma part, du mot *corps* au mot *réactions*.

accompagnant la déflagration de ces mélanges. Il rappelle les considérations présentées par Lavoisier sur la combustion du soufre et du charbon par l'oxygène du salpêtre pour expliquer les propriétés balistiques des poudres à tirer, considérations reproduites par Gay-Lussac dans ses Cours.

Cette remarque me touche peu. Je n'ai jamais mérité le reproche de n'avoir pas cité sciemment les savants qui ont ouvert une voie de découvertes : j'ai trop de respect pour mes illustres devanciers.

De l'aveu même de M. Berthelot, il n'a fait, en ce qui concerne les mélanges explosifs, que développer des idées qui ne lui sont pas personnelles ; car, bien longtemps avant qu'il ne se fût occupé de cette étude, j'avais cherché à établir *expérimentalement* les principes sur lesquels repose la théorie thermodynamique de la déflagration de ces mélanges ; j'avais donné l'explication de la propriété qu'ils possèdent d'être plus ou moins brisants, et j'avais fait usage du calcul pour établir exactement leur énergie balistique, en partant, bien entendu, de données numériques considérées comme exactes.

J'ai fini et, comme M. Berthelot, je laisse aux savants à juger en dernier ressort les questions qui ont été débattues devant eux.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR L'ÉTAT DES CORPS DANS LES DISSOLUTIONS ;

Par M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

Les composés chimiques se présentent à nous sous des états divers : tantôt ils se manifestent d'une façon palpable, à l'état de corps solides ou liquides par exemple,

doués de propriétés définies telles, que la différence des caractères qui distinguent les composants des composés auxquels leur union donne naissance éclate à tous les yeux. Tantôt au contraire le composé affecte l'état gazeux, état dans lequel la combinaison réelle des éléments est moins visible et parfois controversable. Tantôt, enfin, le composé qui se forme est à l'état de mélange intime avec un autre corps, tel qu'un liquide, dans lequel il disparaît et demeure confondu. En général, lorsqu'on peut séparer un composé unique du liquide auquel il est mélangé, et le faire apparaître avec ses propriétés spécifiques par des actions ménagées, telles que l'évaporation ou le refroidissement, on admet que le composé préexiste dans la liqueur : c'est l'*état de dissolution*.

Quelle est la nature véritable de cet état des corps? Quel rôle physique et chimique remplit le dissolvant, l'eau en particulier, à laquelle on a le plus communément recours? Les particules du corps composé sont-elles simplement écartées les unes des autres, sans changement dans leur nature chimique, comme il arrive par la fusion d'un corps solide, ou bien le dissolvant exerce-t-il une action propre, soit en se combinant intégralement avec le corps dissous pour former un nouveau composé, soit en séparant tout ou partie du corps primitif dans ses composants, ces derniers d'ailleurs pouvant demeurer libres au sein du liquide avec lequel ils sont confondus, ou se combiner, à leur tour et séparément, avec le dissolvant?

Ces diverses questions importent extrêmement dans l'étude des phénomènes chimiques. Elles se présentent à chaque pas, par exemple, lorsqu'il s'agit de décider :

Quelle est l'action réciproque de deux corps réunis dans le même dissolvant ;

Comment une base se répartit entre deux acides ;

Comment un acide se répartit entre deux bases ;

Ce qui arrive lors du mélange de deux sels dissous ;

En vertu de quels principes se forment les précipités ;

Bref, quels équilibres président aux réactions qui s'opèrent en présence de l'eau.

On voit combien le problème de l'état des corps dans les dissolutions importe à la mécanique moléculaire. Il n'offre pas moins d'intérêt dans les applications ; ainsi l'étude des eaux minérales et de leurs réactions sur l'organisation humaine dépend de la nature des sels qu'elles renferment : par exemple, la théorie des actions exercées par les eaux sulfureuses sera bien différente selon que l'on y admettra l'existence réelle des sulfures alcalins complétement combinés, ou bien la séparation totale ou partielle des sulfures dissous en hydrogène sulfuré et alcali libre, capables d'exercer séparément leurs actions propres.

De même l'état réel des sels ferriques dissous est d'une haute importance pour la connaissance de leurs effets médicamenteux, lesquels ne seront pas les mêmes si le fer est à l'état de sel stable et actif, ou bien si le sel que l'on a dissous se trouve décomposé par l'eau en acide libre et oxyde de fer soluble, privé de toute réaction basique et coagulable par les moindres traces de matières étrangères.

Dans la théorie de la respiration, il n'est pas indifférent de savoir quels sont les sels alcalins contenus dans le sang, et quel est l'état réel de dissolution ou de combinaison de l'acide carbonique et de l'oxygène qui s'y trouvent renfermés.

L'état réel des corps dissous n'importe pas moins dans l'étude des conditions qui déterminent la fixation des couleurs sur les étoffes ; ainsi les phénomènes de la teinture en rouge d'aniline ne seront pas les mêmes si les sels de rosaniline sont stables en présence de l'eau, ou s'ils sont décomposés par ce dissolvant, etc., etc.

Bref, la constitution des principaux liquides physiologiques, celle de nos boissons et de nos médicaments, celle

des dissolutions que nous employons dans l'industrie importent extrêmement à connaître.

Ces problèmes généraux ont souvent attiré l'attention des chimistes et des physiciens. Sans développer l'histoire des études dont il a été l'objet, je me bornerai à rappeler que j'ai touché ce problème dès mes premières recherches sur les éthers et les corps gras neutres, et je n'ai cessé, depuis douze ans surtout, d'entreprendre sans cesse, et par les méthodes les plus variées, de nouvelles expériences sur cette question. Je demande la permission de rappeler brièvement ces expériences et ces méthodes, afin d'en montrer l'enchaînement.

Je me suis d'abord occupé des combinaisons que les alcools forment avec les acides, c'est-à-dire des éthers. En tirant parti de la stabilité relative de ces corps, que l'eau et les alcalis décomposent très-lentement, on peut constater l'état véritable de combinaison des acides dans les dissolutions alcooliques par de simples essais alcalimétriques. On reconnaît ainsi que la combinaison s'opère progressivement, suivant une loi régulière, et qu'elle tend vers une limite fixe, laquelle change suivant les proportions relatives des quatre composants : acide, alcool, éther et eau. De là résulte toute une statique nouvelle, relative aux systèmes homogènes dans lesquels les corps réagissants sont et demeurent intimement mélangés [1].

La théorie des éthers n'est ni moins étendue, ni moins importante que la théorie des sels : elle présente des applications tout aussi nombreuses, tant dans la mécanique chimique que dans les études relatives aux vins, aux résines et aux divers liquides physiologiques contenus dans les tissus des végétaux et des animaux. Les lois

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXV, p. 385; t. LXVI, p. 5; t. LXVI, p. 110; t. LXVIII, p. 225; 1862.

mêmes de la statique des réactions éthérées se retrouvent jusqu'à un certain point dans l'étude des sels; mais cette extension de la théorie ne doit être faite qu'avec beaucoup de réserve, à cause des différences qui séparent les deux classes de composés, les réactions étant instantanées ou à peu près dans les systèmes salins, tandis qu'elles exigent un temps considérable pour s'accomplir dans les systèmes éthérés. C'est pourquoi je me suis efforcé de découvrir d'autres méthodes qui permissent d'étudier directement les dissolutions salines et les systèmes analogues, dans lesquels les équilibres s'établissent instantanément.

Mais, avant d'exposer ces méthodes, je rappellerai encore mes recherches sur les équilibres des systèmes gazeux soumis à l'influence de l'étincelle électrique ([1]) ou d'une haute température ([2]), équilibre qui répond à la synthèse des carbures d'hydrogène. Cette statique offre bien des analogies avec celle des actions éthérées, et manifeste les ressemblances qui existent entre les réactions chimiques des composés disséminés dans une masse gazeuse et celles des composés disséminés dans une masse liquide.

Il convient de parler avec plus de détail des méthodes applicables à l'étude des dissolutions elles-mêmes. J'ai employé dans cette étude deux méthodes distinctes, fondées sur des principes et des procédés absolument différents, et dont le concours permet un contrôle réciproque des résultats. L'une de ces méthodes est celle des *deux dissolvants*. S'agit-il, par exemple, d'étudier le partage d'une base dissoute entre deux acides, tels que les acides acétique et sulfurique, on agite la liqueur aqueuse avec un second dissolvant, tel que l'éther : or l'éther enlève à l'eau une

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 157, 162, 178, 188, 196.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 469; t. XII, p. 39; t. XVIII, p. 108.

partie de l'acide acétique libre qu'elle renferme, et il l'enlève suivant des lois déterminées, qui font connaître la proportion de cet acide existant réellement dans l'eau. Si donc, à la dissolution d'un acétate, on ajoute un acide incapable d'être enlevé par l'éther à l'eau, on pourra savoir si cet acide déplace en totalité l'acide acétique, ou s'il le déplace en partie seulement, ou bien enfin s'il demeure sans exercer d'action sensible [1].

Les résultats fournis par cette méthode peuvent être contrôlés par une autre méthode, d'une application plus générale : c'est la *méthode thermique*, déjà appliquée par MM. Hess, Graham, Andrews, Favre et Silbermann, et Thomsen à l'étude de questions analogues ; j'en ai tiré des applications nouvelles et des conséquences plus étendues.

Ce sont ces derniers résultats que je me propose d'exposer dans une série de Mémoires : j'en vais indiquer le titre et résumer les résultats.

Un premier Mémoire est consacré aux *méthodes calorimétriques*. J'entends par là seulement les méthodes que j'ai employées dans mes propres expériences, n'ayant pas l'intention de traiter ici le sujet dans toute sa généralité.

Dans un deuxième Mémoire, j'ai expérimenté *sur l'union des alcools avec les bases*. Les combinaisons des alcools avec les bases peuvent être obtenues à l'état isolé sous forme définie; que deviennent-elles en présence de l'eau ? Pour le reconnaître, on mélange la solution concentrée d'un alcool avec celle d'une base, soit la mannite avec la potasse, par exemple, et l'on mesure la quantité de chaleur dégagée. Si l'on étend ensuite d'eau la dissolution, on observe des absorptions de chaleur, successivement croissantes avec les quantités d'eau, et qui finissent par égaler la chaleur dégagée dans la première réaction. Ces faits indi-

---

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 433 et 396.

quent la décomposition progressive, et qui tend à devenir totale, du composé formé tout d'abord.

Dans la réaction des alcools sur les bases, comme dans la réaction des mêmes alcools sur les acides, il existe donc un équilibre déterminé entre quatre substances, l'alcool et la base d'une part, l'alcoolate alcalin et l'eau, d'autre part.

Les deux actions chimiques inverses qui concourent à cet équilibre sont nécessairement de signe thermique contraire, l'une étant endothermique et l'autre exothermique. La dilution favorise la première, comme on pouvait s'y attendre, puisque le travail produit dans l'acte de la dilution tend à écarter les molécules de base et d'alcool les unes des autres.

Un troisième Mémoire traite des sels proprement dits. Il renferme mes *Recherches sur les acides forts et sur les acides faibles, et sur les sels qu'ils forment avec la potasse, la soude et l'ammoniaque.*

Depuis longtemps les chimistes ont été conduits à distinguer les *acides* appelés *faibles*, et les *bases faibles*, des *acides* réputés *forts* et des *bases fortes*, d'après une certaine appréciation générale des réactions; mais ces mots n'ont guère pu être définis jusqu'à présent par des caractères précis. La méthode thermique fournit ces caractères.

En effet, l'union d'un acide faible avec une base, l'acide borique, par exemple, dégage des quantités de chaleur qui diminuent à mesure que la liqueur devient plus étendue; en d'autres termes, les borates alcalins éprouvent, de la part de l'eau, une décomposition croissante avec la proportion de l'eau. Cette décomposition est plus marquée pour les sels ammoniacaux que pour les sels de potasse et de soude, l'ammoniaque étant une base moins forte que la potasse et la soude. Les sels formés par les acides forts et les bases fortes, au contraire, n'éprouvent pas de décomposition appréciable de la part de l'eau.

Les sels formés par les acides faibles et spécialement les

sels ammoniacaux se comportent donc en présence de l'eau comme les alcoolates alcalins et les éthers composés : ils obéissent aux lois d'une statique chimique semblable.

Les phénomènes thermiques sont également pareils et méritent une attention particulière. En effet la décomposition par l'eau des sels formés par les acides faibles, aussi bien que celle des alcoolates alcalins, réclame le concours d'une énergie étrangère empruntée au milieu ambiant. Or on retrouve ici la condition fondamentale qui préside en général à l'intervention d'une énergie étrangère, capable d'effectuer un travail de signe contraire à celui des affinités, je veux dire la formation, transitoire ou permanente, d'un système chimique en équilibre entre deux réactions opposées, dont l'une dégage de la chaleur, tandis que l'autre en absorbe. Cette condition est commune aux dissolutions des alcoolates alcalins, des sels ammoniacaux et métalliques, enfin des sels acides et des sels doubles, aussi bien qu'aux mélanges éthérés, aux mélanges gazeux des carbures pyrogénés diversement condensés et aux composés binaires à l'état de dissociation.

En s'appuyant sur ces faits, on peut constater ce qui se passe lorsqu'on mélange les dissolutions de deux sels qui diffèrent par l'acide et par la base : on reconnaît ainsi que l'acide fort et la base forte se réunissent de préférence, laissant l'acide faible à la base faible. Ce sont là des faits constatés par les variations du thermomètre, lesquels traduisent des absorptions de chaleur s'élevant parfois à plus de 3000 calories, comme il arrive lorsqu'on mélange la dissolution de l'azotate ou du sulfate d'ammoniaque avec celle des carbonates de potasse ou de soude.

De même les borates, cyanures, phénates de potassium ou de sodium en présence du chlorhydrate d'ammoniaque se transforment en chlorure de potassium ou de sodium. L'acétate de soude, en présence des sulfates, chlorures, azotates de peroxyde de fer, de zinc, de cuivre, se change en

chlorure, sulfate, azotate de sodium d'après mes expériences thermiques.

Ces résultats trouvent leur explication dans la décomposition partielle et inégale des sels ammoniacaux et des sels métalliques mis en présence de l'eau : la séparation des composants du carbonate d'ammoniaque dissous, par exemple, est extrêmement avancée et elle croît avec la proportion du dissolvant. En présence de 220 équivalents d'eau, ce sel peut être regardé comme décomposé aux deux tiers ; il est décomposé aux sept huitièmes en présence d'un poids d'eau décuple. Les sels ammoniacaux formés par les acides forts eux-mêmes offrent des indices de la décomposition commencée sous l'influence de l'eau : elle s'élève à quelques dix millièmes environ.

Ces faits établis, mettons le sulfate (ou l'azotate ou le chlorhydrate) d'ammoniaque en présence de l'eau et d'un carbonate alcalin ; une petite quantité du premier sel se trouve aussitôt décomposée par l'eau en acide sulfurique libre et ammoniaque, tenus en équilibre par l'action antagoniste de l'eau et du sel neutre ; mais l'addition du carbonate de potasse trouble cet équilibre, l'acide sulfurique libre ne pouvant subsister en sa présence, parce que la formation du sulfate de potasse dégage plus de chaleur que celle du carbonate. La trace d'acide sulfurique libre que l'eau sépare du sulfate d'ammoniaque se sature donc aux dépens du carbonate de potasse qu'elle rencontre dans la liqueur. Cependant l'équilibre entre l'eau, le sulfate d'ammoniaque et les composants de ce sel régénère aussitôt une nouvelle dose d'acide sulfurique libre, qui se change encore en sulfate de potasse aux dépens du carbonate, et ainsi de suite, jusqu'à transformation complète ou à peu près. L'ammoniaque mise en liberté simultanément n'empêche pas le jeu de ces transformations parce qu'elle forme elle-même, avec l'acide carbonique, du carbonate d'ammoniaque, ou plus exactement un système en équilibre ren-

fermant les deux carbonates d'ammoniaque normaux, de l'eau et de l'ammoniaque libre : l'action de cette dernière est affaiblie à la fois par sa moindre proportion et par l'action antagoniste du bicarbonate.

Il résulte de ces faits et de ces raisonnements que le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse, mis en présence de l'eau, doivent se changer presque entièrement en sulfate de potasse et carbonate d'ammoniaque : conclusion confirmée par les expériences thermiques.

Les résultats que l'on observe ici découlent, ce me semble, de cette proposition générale : *Le sel dont la formation dégage le plus de chaleur est celui qui prend naissance dans les dissolutions, toutes les fois que les sels, aux dépens desquels il peut se former, sont à l'état de décomposition partielle dans la liqueur.* — L'ensemble des réactions déterminées par cette première formation ne répond pas d'une manière nécessaire à un dégagement thermique maximum ; il peut même répondre à une absorption de chaleur, à cause de la décomposition consécutive opérée par l'eau de quelqu'un des produits formés tout d'abord.

Un mécanisme semblable à celui des réactions des sels ammoniacaux explique les doubles décompositions entre sels métalliques et sels alcalins qui seront exposées dans le quatrième Mémoire, sous le titre de *Recherches sur les sels métalliques*. Ces recherches mettent de nouveau en évidence la tendance des acides forts à s'unir aux bases fortes. Par exemple, le thermomètre indique que le sulfate ou l'azotate ferrique, mis en présence de l'eau et de l'acétate de soude, se change à peu près complétement en sulfate de soude ou azotate de soude. Cette réaction est une conséquence de l'état de décomposition partielle des sels ferriques dissous, état prouvé par des mesures thermiques directes : de là résulte une certaine proportion d'acide sulfurique ou azotique libre, lequel déplace complétement l'acide acétique équivalent dans l'acétate de soude

dissous, comme le prouvent les résultats thermiques obtenus par des essais directs. On rentre ainsi dans la même chaîne de réactions que pour les sels ammoniacaux, laquelle aboutit également à une double décomposition à peu près totale. Ces effets, aussi bien que ceux que l'on observe avec les sulfates, chlorures, azotates de zinc, de cuivre, etc., résultent de la décomposition des sels métalliques par l'eau, plus avancée que la décomposition des sels alcalins correspondants, et d'autant plus avancée que l'acide uni à l'oxyde métallique ou alcalin est plus faible. Les déplacements observés sont la conséquence de la formation du sel qui dégage le plus de chaleur, entre tous ceux dont la formation est possible.

Dans un cinquième Mémoire *sur la formation des précipités*, je montre comment les conditions de la formation des précipités, leurs changements d'état successifs, et leur composition variable avec les proportions relatives de l'eau et des corps réagissants sont mises en évidence par les variations thermométriques, le tout conformément aux notions qui découlent des Mémoires précédents.

Un sixième Mémoire roule *sur la constitution des sels acides en dissolution*. On sait que l'union d'une même base avec un acide bibasique (ou polybasique) engendre plusieurs sels. Entre ces corps, le sel neutre seul est stable en présence de l'eau; le sel acide, au contraire, éprouve, de la part de l'eau, une décomposition progressive, qui le sépare en sel neutre et acide libre; décomposition d'autant plus complète que la proportion de l'eau est plus considérable; elle tend à devenir totale à la limite. Ces faits résultent à la fois des observations thermiques et de l'emploi de la méthode des deux dissolvants. Ils montrent que les dissolutions des sels acides, et sans doute aussi les dissolutions des sels doubles, obéissent aux lois d'une statique chimique et thermique semblable à celle qui régit les sels ammoniacaux, les alcoolates alcalins et les éthers.

Dans le septième Mémoire, je traite *du partage d'une base entre plusieurs acides dans les dissolutions*. La méthode thermique, aussi bien que la méthode des deux dissolvants, établit d'abord que les acides forts déplacent les acides faibles, résultat qui était facile à prévoir, car il est la conséquence de la formation du sel qui dégage le plus de chaleur.

Mais une complication remarquable est introduite dans les phénomènes par la nature variable des acides et par l'existence possible de deux sels, l'un neutre, l'autre acide, résultant de l'union d'une même base avec un acide bibasique ou polybasique, d'une manière générale. En effet, l'existence des sels acides, tels que les bisulfates et les bioxalates, rend possible et même nécessaire, dans certains cas, le partage d'une base entre deux acides forts, dont l'un au moins est bibasique : entre les acides sulfurique et chlorhydrique ou azotique, par exemple, ou bien encore entre les acides oxalique et sulfurique ou tartrique, etc. Le partage est toujours déterminé par la formation du sel qui dégage le plus de chaleur. Dans le cas où ce sel est stable en présence de l'eau, sa formation est complète; mais s'il éprouve une décomposition partielle sous l'influence de l'eau, ce qui est le cas des bisulfates et des bioxalates, sa formation est limitée et elle a lieu précisément dans la proportion réglée par la stabilité du sel.

En raison de ces circonstances, on peut opérer dans les sulfates le déplacement de l'acide sulfurique par des acides réputés moins forts, tels que les acides chlorhydrique et azotique; ce déplacement peut être constaté, expliqué et même calculé à l'avance dans ses proportions relatives. Observons que la succession prévue des effets résultants peut se traduire, dans certains cas, par des absorptions de chaleur considérables. Enfin, en étudiant de plus près le partage, on arrive à ce résultat remarquable : que les réactions opérées en présence de l'eau, c'est-à-dire entre

les acides et les sels alcalins dissous, sont les mêmes en principe que les réactions entre les corps anhydres, celles-ci étant déterminées par le signe de la chaleur dégagée, puis modifiées en raison de l'action décomposante que l'eau exerce sur certains des éléments du système, sur les sels acides par exemple.

Tels sont les résultats généraux contenus dans cette première série de recherches, série qui n'embrasse pas encore la totalité des questions que j'ai abordées : j'espère les faire suivre bientôt par une nouvelle série, destinée à compléter l'exposition de mes idées et de mes expériences.

Mais je crois utile de terminer ce résumé en rappelant que les règles générales qui président à la statique des dissolutions salines, telles qu'elles viennent d'être formulées, fournissent de nouvelles vérifications à l'appui d'un principe de thermochimie que j'ai énoncé en 1865 (*voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 103), lequel conduit à la conséquence suivante :

Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

PREMIER MÉMOIRE.

—

MÉTHODES CALORIMÉTRIQUES.

C'est avec le calorimètre à eau que j'ai effectué toutes les mesures des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans mes expériences. L'instrument est bien connu des physiciens; cependant il me paraît utile d'entrer dans quelques détails sur son emploi, afin de préciser les conditions dans lesquelles j'ai opéré, conditions qui m'ont permis de *supprimer complétement la correction du refroidissement* dans la plupart de mes expériences. Elles sont d'une grande simplicité et susceptibles d'être reproduites aisément par tous les chimistes qui voudraient exécuter des expériences semblables.

Après avoir décrit les instruments dans une *première Partie*, j'exposerai dans la *seconde Partie* les manipulations auxquelles ils sont destinés; puis, dans la *troisième Partie*, les calculs des données obtenues et les vérifications.

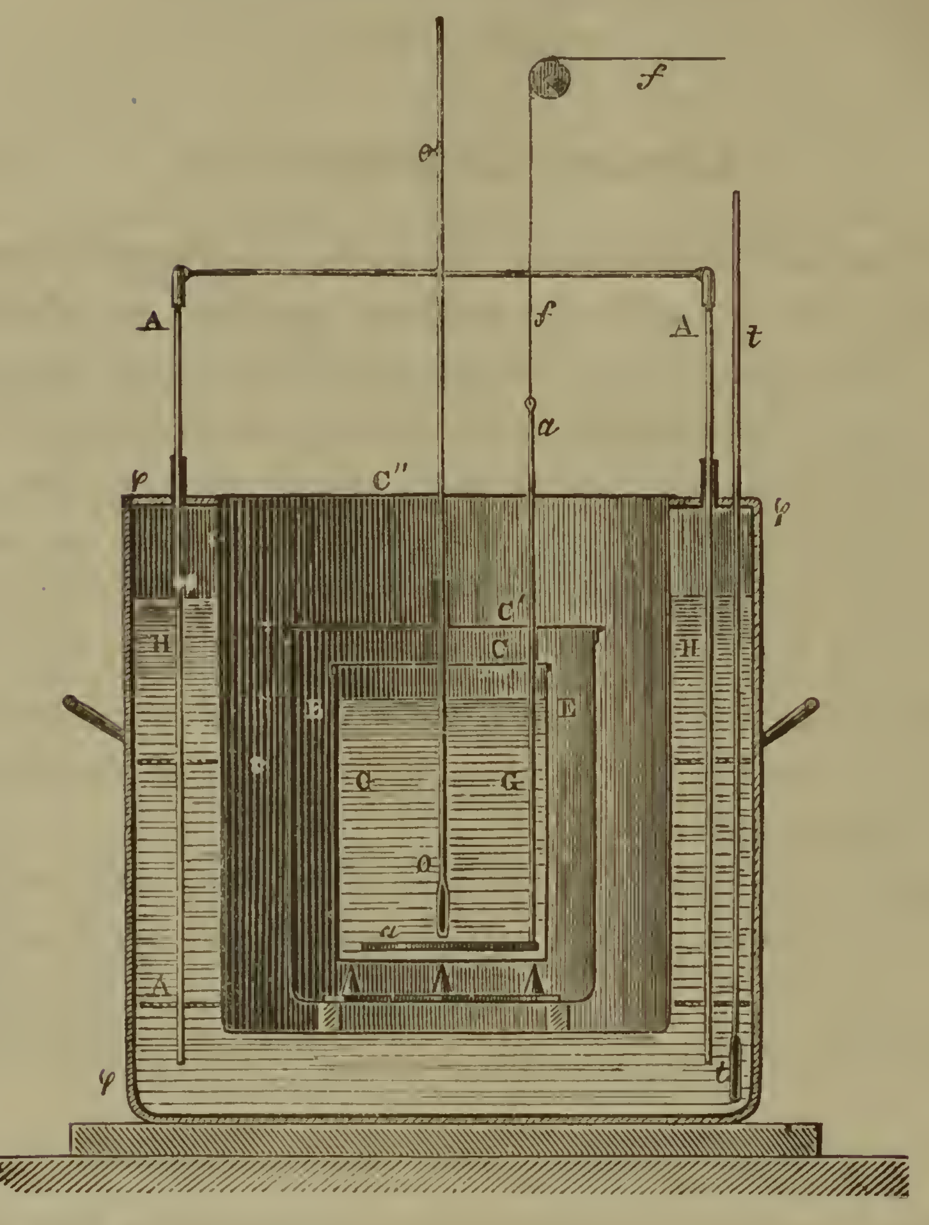
Première Partie. — DES INSTRUMENTS.

Mon appareil se compose de trois portions fondamentales, savoir :

I. Un calorimètre;
II. Un thermomètre;
III. Une enceinte.

Le dessin ci-contre donnera une idée suffisante de l'appareil (réduction au cinquième).

Fig. 1. — *Calorimètre avec ses enceintes.*



GG, calorimètre de platine.
C, son couvercle.
$\theta\theta$, thermomètre calorimétrique.
$\alpha\alpha$, agitateur de platine.
ff, fil auquel il est suspendu.
EE, enceinte argentée.
C′, son couvercle.
HH, double enceinte en fer-blanc, remplie d'eau.
C″, son couvercle.
AA, son agitateur.
tt, son thermomètre.
$\varphi\varphi$, enveloppe de feutre épais appliquée sur l'enceinte de fer-blanc.

Chacune des portions de l'appareil sera examinée sous les points de vue suivants :

1° Description de l'instrument;

2° Mesures qu'il sert à exécuter.

I. — Calorimètre proprement dit.

1° *Description de l'instrument.*

1. Le *calorimètre* proprement dit se compose d'un vase de platine, de laiton ou de verre, à parois très-minces, en forme de gobelet, pourvu de divers accessoires. Décrivons-le avec détail.

Fig. 2. — *Calorimètre proprement dit.*

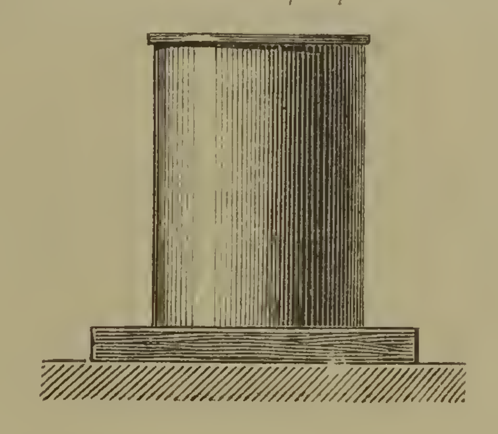
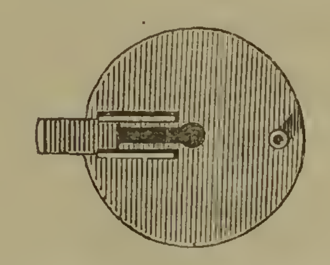


Fig. 3. — *Couvercle.*



2. Dans la plupart de mes expériences, j'ai employé un vase de platine cylindrique, capable de contenir 600 centimètres de liquide et même un peu plus. Il a 120 millimètres de hauteur sur 85 millimètres de diamètre et pèse $63^{gr},43$.

3. Il est pourvu d'un *couvercle* en platine, agrafé à baïonnette sur les bords du vase cylindrique, et percé de divers trous pour le passage du thermomètre, de l'agitateur, des tubes adducteurs destinés aux gaz ou aux liquides, etc. Ce couvercle pèse $12^{gr},18$.

4. L'*agitateur* est formé par un gros fil de platine vertical, recourbé horizontalement et en forme de cercle à sa

partie inférieure, laquelle est garnie de petites feuilles de platine disposées en guise de palettes. Le tout pèse $12^{gr},06$. A la partie supérieure et émergente de l'agitateur, on fixe un cordonnet de soie qui passe sur une petite poulie de renvoi, située plus haut; l'agitation est produite, soit à la main, ce qui suffit et même vaut mieux dans la plupart des cas, soit à l'aide d'un tournebroche, soit à l'aide d'une petite machine mue par l'écoulement de l'eau, quand l'agitation doit durer très-longtemps.

Fig. 4. — *Agitateur.*



5. Dans les expériences où l'équilibre de température est presque instantané, on peut supprimer le couvercle et l'agitateur et employer le thermomètre lui-même pour agiter le liquide, ce qui simplifie l'opération; j'y reviendrai bientôt.

En tout cas, le calorimètre est très-simple, comme on peut en juger. Il pesait 63 grammes sans les accessoires; 97 grammes, avec les accessoires, dans mes premières expériences. Réduit en eau, il vaut de 2 à 3 grammes; c'est-à-dire que sa masse calorimétrique n'atteint pas la deux centième partie de la masse des liquides aqueux qu'il

renferme : cette circonstance est très-favorable à la précision des expériences.

6. J'ai encore mis en œuvre plusieurs autres calorimètres de platine dont voici la désignation, le poids et la capacité :

Kμ ...	2 litres et quart.	321^{gr},61.	En eau. 10^{gr},45
M.G...	1 litre.........	171,37.	» 5,57
G.C...	Celui que j'ai décrit.		
MyG...	300 cent. cubes.	112,54.	» 3,71
P.M.C.	150 »	75,64.	» 2,50
P.C...	50 »	29,14.	» 0,96

Ces instruments fournissent des mesures d'autant plus exactes qu'ils sont plus grands, mais à la condition de consommer des poids de matière de plus en plus considérables, ce qui limite l'emploi des grands instruments. Les petits, au contraire, sont de plus en plus sujets aux corrections du refroidissement, lesquelles sont négligeables avec les calorimètres d'un demi-litre et au-dessus pour la durée d'une expérience ordinaire (une à deux minutes), toutes les fois que les excès de température demeurent inférieurs à deux degrés (*voir* p. 171). C'est ce qui m'a fait préférer l'instrument jaugeant 600 centimètres cubes.

7. Le platine n'est pas seulement utile dans la construction des calorimètres à cause de sa faible chaleur spécifique (0,0324), mais aussi à cause de son grand pouvoir conducteur, qui lui permet de se mettre immédiatement en équilibre de température avec les liquides qu'il renferme. En outre, sa couleur et son poli lui donnent un très-grand pouvoir réflecteur, et, par conséquent, un pouvoir absorbant très-faible, ce qui garantit l'instrument de platine contre les pertes ou gains dus au rayonnement.

Enfin, et c'est là une circonstance capitale en thermochimie, le platine et l'or, parmi les métaux usuels, sont les seuls métaux inattaquables par les liqueurs acides ou alca-

lines, par les acides nitrique, fluorhydrique, bref, par la plupart des agents énergiques.

Le seul obstacle qui puisse faire hésiter dans l'emploi du platine, c'est le prix élevé de ce métal; mais cette considération ne saurait arrêter si l'on observe que le prix du calorimètre ci-dessus ne surpasse pas 100 à 120 francs.

8. Les calorimètres de laiton, si usités parmi les physiciens, ne peuvent guère être mis en œuvre que lorsque l'instrument est rempli d'eau pure ou d'un liquide neutre, condition qui en rend l'emploi très-limité en Chimie. En outre, la chaleur spécifique du laiton est triple de celle du platine. Je n'ai point employé ce genre de calorimètres, si ce n'est dans deux ou trois cas exceptionnels.

9. On est obligé de recourir au verre dans certaines expériences, telles que celles où l'on met en œuvre des agents oxydants, chlorurants, sulfurants, etc., capables d'attaquer le platine et les métaux.

Le calorimètre que j'ai employé de préférence dans ce genre d'essais consiste dans un gobelet mince de verre de Bohême, coupé circulairement et rodé à l'émeri, de façon à pouvoir être fermé exactement par une plaque de verre percée de trous. Sa capacité est de 500 centimètres cubes; il pèse 98 grammes. Sa masse, réduite en eau, vaut 19 grammes, c'est-à-dire qu'elle est inférieure au vingt-cinquième de la masse du liquide aqueux qu'il contient.

J'ai aussi mis en œuvre un calorimètre de verre jaugeant un litre, pesant $127^{gr},38$, valant en eau $25^{gr},5$.

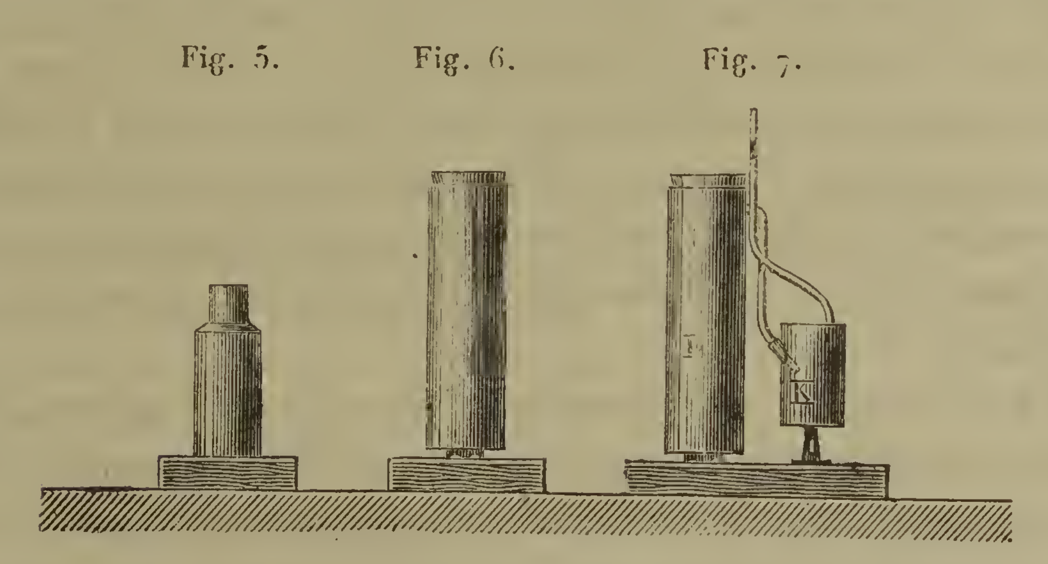
Les calorimètres de verre doivent être pourvus d'agitateurs en verre, fabriqués avec des tubes creux de verre mince, que l'on courbe et façonne à la lampe. On tient compte dans le calcul seulement de la masse immergée, laquelle s'évalue d'après la longueur et le poids total du tube. Par exemple, un tel agitateur pesait $6^{gr},03$ et était long de 19 centimètres, dans mes essais. Le centimètre immergé valait en eau $0^{gr},066$; l'agitateur total : $1^{gr},20$.

Quant à la plaque supérieure, on peut admettre qu'elle n'enlève pas une portion sensible de chaleur à l'instrument, à cause de la faible conductibilité du verre qui pourrait lui transmettre cette chaleur.

En somme, l'emploi du verre est moins favorable que celui du platine, à cause de sa chaleur spécifique six fois aussi grande; en outre le verre, en raison de sa transparence, est bien plus sensible que les métaux aux rayonnements exercés par le milieu ambiant ou vers ce milieu.

10. Ajoutons enfin, pour épuiser ce qui est relatif aux accessoires des calorimètres, que l'on doit y comprendre encore, dans certaines expériences, de petits flacons de platine mince (*fig.* 5), des cylindres du même métal (*fig.* 6), qui peuvent être eux-mêmes pourvus de tubes à dégagement (*fig.* 7), des serpentins de platine de forme diverse,

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.



des agitateurs constitués par des lames de platine hélicoïdales, des tubes de verre très-mince, des ampoules soufflées, etc., etc., tous accessoires qui doivent être rendus aussi légers que possible et dont on détermine le poids précis et la valeur en eau. Je crois inutile de les figurer tous ici, me réservant de les indiquer à l'occasion.

2° *Mesures relatives au calorimètre.*

1. *Mesures de poids.* Les mesures relatives au calorimètre sont des mesures de poids et de capacité.

On doit peser très-exactement toutes les substances qui interviennent dans l'expérience, telles que le calorimètre, chacun de ses accessoires, les diverses portions du thermomètre (*voir* plus loin, p. 130 et 133), enfin chacun des liquides, des gaz ou des solides que l'on y introduit successivement, ou qui sont produits dans le cours des expériences.

La chaleur spécifique de chacune de ces matières étant connue sera multipliée par le poids respectif de la matière; ce qui constitue la matière *réduite en eau,* c'est-à-dire ramenée à une unité commune pour les calculs. Je n'insiste pas sur ces pesées, les chimistes étant familiers avec l'emploi de la balance; je dirai seulement que je me sers de balances capables de peser, l'une 1 kilogramme à 1 milligramme près; l'autre, 10 kilogrammes à un demi-centigramme. La première surtout était nécessaire dans des expériences où le calorimètre plein d'eau pesait le plus souvent près de 700 grammes.

Les chaleurs spécifiques qui interviennent au cours de ces calculs ont été mesurées, dans les cas d'ailleurs assez rares où elles n'étaient pas connues avec une précision suffisante par des observations antérieures. J'ajouterai qu'elles ont été déterminées aujourd'hui pour la plupart des corps et des dissolutions observables par les expériences de MM. Person (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXIII, p. 437), Regnault (*Relation des expériences,* etc., t. II, p. 269, et p. 93), Schüller (*Annales de Poggendorff,* t. CXXXVI, p. 70, et CXL, p. 484; même recueil, *Erganzung,* t. V, p. 116 et 192), Thomsen (*Annales de Poggendorff,* t. CXLII, p. 367), Dupré et Page (*Philos. trans.*, pour 1869, p. 591), Pfaundler (*Berichte

der Chem. Gesellsch. zu Berlin, 1870, p. 798), Marignac (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 385), Jamin et Amaury (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1237), etc. On peut d'ailleurs, dans le cas des liqueurs étendues, simplifier beaucoup les calculs, par divers artifices qui seront indiqués et discutés plus loin.

2. *Mesures de volume.* Au lieu de peser les liquides, on peut les mesurer à l'aide de vases exactement jaugés, procédé qui convient surtout quand il s'agit des masses d'eau ou de dissolutions étendues qui remplissent le calorimètre. Ces mesures peuvent être effectuées à l'aide de ballons ou fioles jaugés, portant un trait gravé sur un col étroit et dont la capacité est égale à 1000, 600, 500, 300, 250, 200, 150, 100 centimètres cubes.

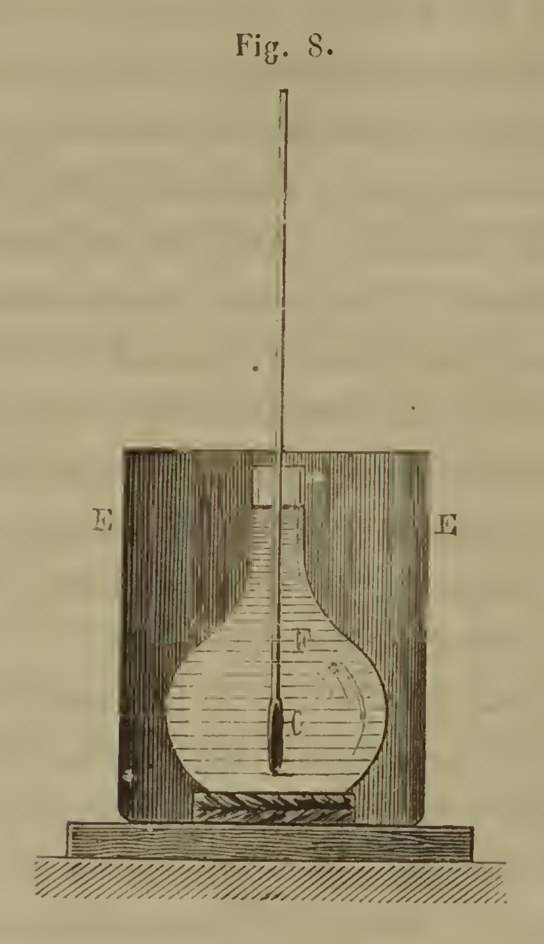
Les fioles doivent être jaugées très-exactement, exactitude assez rare dans les vases fournis par le commerce. Aussi est-il indispensable de vérifier soi-même par des pesées la capacité précise de chacun des vases que l'on emploie. A cet effet, on pèse le vase rempli d'eau jusqu'au trait, à une température connue, puis on fait écouler l'eau, on égoutte un instant et l'on pèse de nouveau. On déduit de là, d'après la connaissance de la densité de l'eau et de la perte de poids (un millième environ) dans l'air, le volume du liquide écoulé : ce qui est la donnée nécessaire dans les expériences calorimétriques; elle est connue ainsi à un millième, et même, avec quelques précautions, à un demi-millième près. Je ferai observer cependant que cette précision ne s'applique qu'aux liquides aqueux, ou aux liquides de mobilité et de volatilité analogues. L'éther, par exemple, est trop volatil pour être mesuré; l'acide sulfurique concentré ou la lessive de potasse sont trop sirupeux pour être jaugés exactement par écoulement : les corps de cette espèce doivent être toujours pesés.

Les fioles destinées aux expériences calorimétriques proprement dites, c'est-à-dire destinées à renfermer les liquides

8.

dont on prend la température, réclament certaines précautions spéciales dans leur construction (*fig.* 8). Elles doivent

Fig. 8.



EE, Enceinte argentée.
F, fiole remplie de liquide jusqu'au trait indiqué sur le col.
θ, thermomètre.

être très-minces, afin que les parois puissent se mettre de suite en équilibre de température avec le liquide intérieur. Il faut, en outre, qu'elles puissent loger la totalité du réservoir des thermomètres. Enfin, et cette précaution est des plus nécessaires, le col doit être très-court et le trait de la jauge doit être placé à la naissance du col, ou plutôt un peu au-dessus, afin que le liquide demeure presque en totalité dans la panse de la fiole pendant que l'on en détermine la température. Cette précaution, dis-je, est nécessaire, car les portions de liquide qui se trouvent soulevées dans un long col ne demeurent pas à la même température que le liquide de la panse; en très-peu de temps il s'établit des différences de plusieurs centièmes de degré, que l'agi-

tation imparfaite produite par les mouvements du thermomètre ne suffit pas pour faire disparaître.

Cette inégalité de température est bien plus marquée encore entre les diverses couches d'un liquide contenu dans une longue éprouvette graduée ou dans une burette; aussi ce genre de vases mesureurs doit-il être proscrit dans toute expérience calorimétrique précise. Il offre d'ailleurs un nouvel inconvénient, celui du contact momentané des liquides, soit avec les parois supérieures des éprouvettes pendant le déversement, soit avec les robinets inférieurs ou les tubes latéraux des burettes pendant l'écoulement. Or la température des parois et des robinets est inconnue, et elle altère en général, dans une proportion très-sensible, celle des liquides avec lesquels ils se trouvent en contact momentané : je me suis assuré que cette cause d'erreur est considérable et presque impossible à corriger.

3. Les pipettes graduées ne doivent être employées en général que pour mesurer des liquides dont on n'a pas besoin de connaître la température, et cela pour des raisons analogues aux précédentes.

En tout cas, les pipettes fournies par les constructeurs doivent toujours être vérifiées par des pesées exécutées dans les conditions mêmes de leur emploi. Par exemple, on place sur la balance un flacon, on le tare, et l'on y fait écouler le contenu de la pipette depuis le trait supérieur de la jauge. On appuie le bec pour faire écouler la dernière goutte, on souffle avec la bouche ou à l'aide d'une poire en caoutchouc (si le liquide est altérable par l'humidité ou par l'acide carbonique), on bouche aussitôt le flacon, puis on pèse l'eau qui s'y est écoulée. Étant connues la température et la densité de l'eau correspondant à cette température, on déduit de là le volume écoulé : les divergences entre plusieurs essais consécutifs ne surpassent pas 1 centigramme dans les expériences faites avec soin, sur des pipettes de 5 à 50 centimètres cubes.

Par exemple, une pipette de 10 centimètres cubes a fourni par écoulement :

	gr	
1re pesée.....	9,983	
2e pesée.....	9,984	
Moyenne.	9,9835	d'eau à 14 degrés,

ce qui fait $9^{cc},99$.

Cette même pipette a fourni par écoulement une solution d'acide iodhydrique pesant

	gr
1re pesée	19,129
2e pesée	19,119
Moyenne.	19,124

Avec une autre solution du même acide :

	gr
	14,125
	14,113
Moyenne.	14,119

Ces nombres permettent d'estimer le degré de concordance des pesées avec les mesures de volume évaluées à l'aide d'une pipette et par écoulement; elles coïncident à un millième près environ pour les petites mesures, à un demi-millième pour les grandes.

Je possède des pipettes construites par Baudin, et qui sont d'une exactitude remarquable. Par exemple, une pipette, inscrite pour 50 centimètres cubes, a été trouvée jauger par pesées $49^{cc},990$; une pipette de 10 centimètres cubes jauge réellement $9^{cc},982$, une autre $9^{cc},99$, etc. Ces volumes répondent au poids de l'eau écoulée.

J'ai aussi mesuré les volumes absolus de ces instruments en pesant l'eau que la pipette, remplie jusqu'au trait et bouchée par en bas avec une parcelle de cire, peut renfermer : la différence entre cette pesée et celle de l'eau écoulée représente l'eau adhérente aux parois du vase. Elle est égale

au trois centième environ de la quantité totale pour les pipettes. Pour les fioles, elle est moindre ; en effet, le rapport de l'eau adhérente à l'eau totale contenue dans la fiole diminue à mesure que la capacité devient plus grande, attendu qu'il est à peu près proportionnel au rapport de la surface au volume.

Les nombres qui précèdent montrent les limites de l'exactitude que l'on peut attendre des jaugeages effectués avec les pipettes, fioles et autres vases gradués. Cette limite, je le répète, atteint un millième et même un demi-millième.

Les burettes graduées doivent être également vérifiées, en déterminant les poids de l'eau écoulée entre des intervalles successifs de la graduation. Par exemple, une burette de 100 centimètres cubes, à robinet de verre situé à la partie inférieure, construite par Alvergniat, a fourni :

div	gr
50	4,972
99,5	9,95
200	19,92
300	29,85
500	49,81
1000	99,67

Ces nombres indiquent que la graduation est régulière, mais que ses indications doivent être corrigées d'un trois centième de leur valeur.

Si j'ai cru devoir entrer dans ces détails, c'est dans l'espérance d'être utile aux savants qui effectueront des expériences calorimétriques, expériences que l'emploi des vases jaugés rend beaucoup plus faciles; mais à la condition d'observer rigoureusement les précautions prescrites pour connaître très-exactement les quantités de matière employées, et surtout leur température avant le mélange.

II. — Thermomètres.

1° *Description des instruments.*

1. Deux genres de thermomètres fort distincts ont été employés dans mes expériences : des thermomètres à échelle arbitraire, construits par Fastré, et des thermomètres à échelle centésimale, construits par Baudin. L'exactitude de ces deux genres d'instruments était à peu près la même, et permettait d'évaluer le deux centième de degré, comme je le prouverai tout à l'heure.

Il me paraît indispensable d'entrer ici dans quelques détails, car il s'agit des déterminations fondamentales. Ce qu'il faut connaître avec la dernière précision, c'est la valeur réelle du degré, à partir de chaque point de l'instrument. Or cette valeur ne peut être déterminée qu'à l'aide d'un premier *thermomètre étalon*, comprenant l'intervalle entre zéro et 100. Mais un tel thermomètre n'offre pas une longueur suffisante pour permettre de partager chaque degré en 200 parties, soit à l'œil nu, soit à l'aide d'une lunette. Il est donc nécessaire de construire pour les recherches calorimétriques une seconde espèce de thermomètres, dits *thermomètres calorimétriques*, comprenant seulement un intervalle de 10 à 20 degrés, et que l'on gradue par comparaison avec l'étalon.

2. *Étalon.* — Commençons par étudier l'étalon. Pour déterminer le point zéro et le point 100 j'ai suivi une marche conforme aux prescriptions de M. Regnault; aussi les observations que j'ai faites ont-elles fourni des résultats analogues ou identiques, sur la plupart des points, avec ceux qui figurent dans les travaux du savant physicien et de ses élèves, parmi lesquels je citerai spécialement le Mémoire de M. I. Pierre (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. V, p. 427; 1842). Si je reviens sur ce sujet, ce

n'est pas tant pour signaler des faits nouveaux que pour permettre de contrôler l'exactitude de mes propres expériences, comme aussi dans le but d'être utile aux personnes qui voudront faire des expériences semblables, enfin pour remettre sous les yeux du public compétent des faits qui semblent avoir été oubliés ou méconnus plus d'une fois dans ces dernières années.

Je vais donc fournir les renseignements que j'ai réunis sur la détermination du point zéro, du point 100 et de la valeur absolue du degré, sur les variations du zéro et de la valeur du degré, tant dans les thermomètres étalons, dont l'échelle s'étend de zéro à 100 degrés, que dans les thermomètres calorimétriques, dont l'échelle n'embrasse que 30 et même 10 degrés, sur la comparaison des thermomètres entre eux et avec le thermomètre à air, etc.

Soit d'abord le thermomètre n° 314, qui m'a servi d'étalon dans la plupart de mes mesures.

1° *Graduation :* échelle arbitraire, comprenant 790 divisions. Il a été construit en 1862, c'est-à-dire depuis un temps assez long pour que le verre ait pris son équilibre. Je vérifie d'abord l'exactitude de la graduation, en détachant par de petites secousses une colonne de mercure, dont la longueur est voisine de 100 divisions. Je place le thermomètre horizontalement sur la machine à diviser; je compte exactement, à l'aide d'un microscope, l'intervalle occupé par la colonne, par rapport à la graduation; puis je déplace la colonne mercurielle, et je répète cette opération à partir d'origines différentes, dont chacune surpasse de 20 divisions les précédentes. Cette vérification donne des résultats satisfaisants, comme il arrive en général avec les instruments construits par Fastré.

2° *Point* 100. Je place le thermomètre dans le bouilleur de fer-blanc à double colonne cylindrique employé par M. Regnault, appareil décrit dans tous les Traités de Physique, et je fais la lecture au moyen d'une lunette placée à quelque

distance. La colonne mercurielle s'élève d'abord, atteint un maximum; puis elle s'abaisse peu à peu d'une très-petite quantité. Après dix minutes d'ébullition, la colonne mercurielle étant à peu près fixée, je commence les lectures; je prolonge l'ébullition pendant vingt minutes encore, en lisant de temps en temps. Je trouve ainsi que le point d'ébullition de l'eau, ou plus exactement la température de la vapeur dont la tension fait équilibre à la pression atmosphérique, répond à la division 709,3.

Au même moment, le baromètre marque $0^{m},751$ à une température de $19^{\circ},5$ (juillet 1871). Je déduis de ces valeurs, d'après les Tables de M. Regnault (*Relation des expériences*, etc., t. I, p. 633), que la température réelle de la vapeur était égale à $99^{\circ},57$.

3° *Point zéro*. Aussitôt j'éteins la lampe qui maintenait l'eau en ébullition; cinq minutes après, je retire le thermomètre de l'appareil, et je le laisse refroidir à l'air libre pendant dix minutes, puis je le suspends dans un cylindre de fer-blanc, percé de trous par en bas et rempli de glace finement pilée. Il convient de placer le réservoir du thermomètre au centre du vase et à une certaine profondeur, de telle sorte qu'il soit arrosé par l'eau de fusion qui s'écoule à mesure, d'abord sur le réservoir du thermomètre, puis au dehors par les orifices inférieurs; mais il convient aussi, et c'est là une précaution capitale, que l'eau ait traversé, depuis la surface où elle s'est formée, une couche de glace suffisante pour être ramenée à zéro. De temps en temps je communique de petites secousses à l'instrument. Au bout d'un quart d'heure, je commence les lectures à l'aide d'une lunette, et je les poursuis pendant un autre quart d'heure, en tassant la glace de temps en temps, et en remplaçant les portions fondues. Je trouve ainsi que le point zéro répond à 41,9 divisions.

J'insiste sur les précautions précédentes, qui me semblent les plus convenables pour assurer le point zéro. J'emploie

de la glace pilée, à l'état de fusion incessante, et dont l'eau s'écoule à mesure en passant sur le thermomètre, parce que la glace sèche est à une température un peu inférieure à zéro; la neige, d'autre part, donne lieu à des cavités intérieures, au milieu desquelles le thermomètre risque de demeurer isolé; dans ces conditions, on est donc exposé à ne pas atteindre exactement le point zéro, ou à le dépasser. Enfin l'eau de fusion, si elle demeure mêlée à la glace, ne tarde pas à prendre une température supérieure à zéro, laquelle se communique aussitôt au thermomètre qui est en contact plus intime avec l'eau de fusion qu'avec la glace : il faut donc que cette eau s'écoule immédiatement. Pour éviter plus sûrement encore qu'elle ne prenne une température supérieure à zéro, le réservoir, je le répète, doit être plongé tout entier sous une couche de glace bien tassée, de plusieurs centimètres d'épaisseur; car c'est l'influence de l'eau fondue à la surface supérieure de la masse qui s'exerce surtout sur le thermomètre, et il faut que cette eau traverse une couche suffisante de glace pour être ramenée sûrement à zéro. La promptitude avec laquelle elle se surchauffe de quelques centièmes de degré est surprenante, et expose à fausser les indications du thermomètre, si l'on n'y prend garde.

J'ajouterai, enfin, que les thermomètres minces et à grand réservoir doivent être suspendus et non posés sur le fond du vase à glace, leur propre poids suffisant pour produire une très-légère déformation. J'ai surtout observé ce phénomène avec certains thermomètres qui contiennent 250 grammes de mercure, et dont le zéro est presque impossible à fixer avec une précision absolue, à cause de ces déformations.

4° *Valeur du degré*. D'après les observations précédentes faites sur le thermomètre n° 314, l'intervalle entre zéro et 99°,57 est représenté par 709,3 — 41,9 divisions, soit 6^{div},702 pour un degré.

Pour permettre d'apprécier la confiance que ce chiffre mérite, et en même temps le degré de stabilité dont un thermomètre est susceptible, je citerai les déterminations suivantes, faites avec le même thermomètre, à diverses époques et par divers observateurs :

I. Juillet 1871 (M. Berthelot) Valeur du degré $6^{\text{div}},702$.

II. 18 juin 1866 (M. Louguinine).

Ébullition	$99°,78$	$= 708^{d},9$
Après l'ébullition........	0	$= 40,5$

Valeur du degré : $6^{d},699$.

III. 18 mars 1869 (M. Louguinine).

Ébullition	$99°,84$	$= 711^{d},6$
Après l'ébullition.... ...	0	$= 42,45$

Valeur du degré : $6^{d},702$.

IV. 30 avril 1869 (M. Berthelot).

Valeur du degré : $6^{d},698$.

V. 25 mai 1869 (M. Berthelot).

Ébullition	$99°,67$	$= 709^{d},7$
Après l'ébullition........	0	$= 42,0$

Valeur du degré : $6^{d},699$.

VI. 4 février 1872 (M. Mascart).

Ébullition	$100°$	$= 712^{d},7$
Après l'ébullition.........	0	$= 43,0$

Valeur du degré : $6^{d},697$.

On voit par ces chiffres que la valeur absolue du degré peut être regardée comme connue à un millième près, et même à moins d'un demi-millième, en prenant la moyenne des observations : 6,6995.

Les différences entre les observations isolées sont dues en partie aux erreurs de mesure, en partie aux légères varia-

tions que la structure même du thermomètre éprouve incessamment ; j'y vais revenir tout à l'heure ; mais, auparavant, je crois devoir donner quelques indications sur un second étalon, à échelle centésimale, construit par Baudin (n° 3370), que j'ai employé concurremment avec le n° 314 dans mes recherches.

En traitant la graduation de ce thermomètre comme une échelle arbitraire, j'ai trouvé :

I. Juillet 1871.

$$\overset{\text{o}}{99,57} = \overset{\text{d}}{99,19}$$
$$0, \quad = -0,40$$

Valeur du degré : 1,0002.

II. 4 février 1872 (M. Mascart).

$$\overset{\text{o}}{100} = \overset{\text{d}}{99,67}$$
$$0 = -0,30$$

Valeur du degré : 0,9997.

III. 17 février 1872 (M. Mascart).

$$\overset{\text{o}}{100} = \overset{\text{d}}{99,61}$$
$$0 = -0,32$$

Valeur du degré : 0,9993.

Ces valeurs sont également concordantes au millième, soit à un demi-millième de la valeur moyenne : 0,9997.

5° *Comparaison des thermomètres*. J'ai comparé les deux étalons précédents dans plusieurs points de l'intervalle entre zéro et 100, pour vérifier la régularité de leur graduation respective. Cette opération a été faite à l'aide du comparateur de M. Regnault, vaste cylindre rempli d'eau et pourvu d'un agitateur, dont on observe la température de minute en minute, pendant un certain temps, avec les thermomètres comparés; puis on prend la moyenne

des observations relatives à chaque thermomètre. J'ai trouvé :

N° 3370	20°,635
N° 314	20,64.

Dans une autre expérience, M. Mascart a trouvé :

	Première série.	Deuxième série.
N° 314	41°,58	30°,12
N° 3370	41,58	30,11
Étalon 447 du labor. de Physique	41,55	30,06

Les deux thermomètres étalons de mes expériences marchent donc d'accord. On voit, en outre, que la graduation centésimale, faite par M. Baudin, est excellente.

6° *Comparaison avec le thermomètre à air.* Enfin j'ai voulu comparer mes thermomètres avec le thermomètre à air, afin de savoir s'il y avait lieu de faire quelque correction dans l'intervalle compris entre zéro et 100 degrés, et spécialement vers le milieu de cet intervalle, conformément à la discussion soulevée par M. Bosscha (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 875).

M. Mascart a bien voulu se charger de cette comparaison, à l'aide d'un thermomètre à air qu'il avait construit au Collége de France pour ses propres expériences, d'après les méthodes de M. Regnault. Il a trouvé :

N° 3370	43°,58
Thermomètre à air	43,64.

On voit que l'écart observé entre le thermomètre à mercure 3370 et le thermomètre à air est beaucoup plus faible que l'écart indiqué par les calculs de M. Bosscha. L'écart, au lieu de s'élever après un demi-degré, comme il résulterait des courbes du savant hollandais, a été trouvé seulement de 0°,06. Cette concordance tient sans doute à cer-

taines compensations, introduites par la structure du verre et par diverses autres causes.

Les détails que je viens de donner ne paraîtront peut-être pas trop minutieux, si l'on remarque que la valeur du degré des thermomètres détermine celle de la calorie, qui est l'unité fondamentale des expériences calorimétriques.

7° *Variations du zéro*. En raison de l'importance de cette détermination, je crois devoir signaler les observations que j'ai faites sur les variations du zéro des thermomètres, variations sur lesquelles peu de personnes se font des idées précises, à l'exception des physiciens qui se sont occupés spécialement du thermomètre.

Tout le monde sait que le zéro d'un thermomètre, récemment construit, se déplace peu à peu et durant un certain temps, par suite d'un changement lent dans la structure du verre et d'une variation progressive dans la capacité du réservoir. Cette variation semble atteindre sa limite au bout d'un temps assez long.

Alors même que la limite est atteinte, si le thermomètre éprouve un changement considérable de température, s'il est porté à 100 degrés, par exemple, même en opérant lentement, la capacité du réservoir change de nouveau; elle change peu à peu, comme l'attestent les variations successives du niveau de la colonne du thermomètre suspendu dans la vapeur d'eau bouillante. Cette colonne tend en général à s'abaisser, c'est-à-dire que la capacité du réservoir augmente; l'augmentation représente parfois un volume correspondant à un demi-degré. La nouvelle variation exige près d'une demi-heure pour atteindre sa limite, et il est souvent nécessaire de répéter deux fois l'ébullition à quelques heures d'intervalle, pour que le thermomètre arrive à un état invariable.

Le thermomètre, après refroidissement, conserve pendant un certain temps la capacité acquise à 100 degrés. C'est pourquoi il convient de déterminer le point zéro après

le point 100, en opérant aussitôt. On trouve ainsi un point très-différent de celui que l'on a observé avant. Par exemple :

I. Le n° 3370 indiquait à zéro (juillet 1871).	0^{d},00	
Après l'avoir porté à 100 degrés, j'ai trouvé	— 0,40	
M. Mascart a trouvé (février 1872)....	+ 0,02	avant
	— 0,30	après
II. J'ai trouvé pour le n° 314 (avril 1869).	+ 43,5	avant
	+ 41,5	après
Pour le même (juillet 1871)..........	+ 44,7	avant
	+ 41,9	après
M. Mascart (4 février 1872)..........	+ 44,5	avant
	+ 43,0	après
— (17 février 1872).........	+ 43,7	avant
	+ 42,6	après

Ces thermomètres étaient d'ailleurs fabriqués depuis plusieurs années; le n° 314 remonte à 1862.

Le thermomètre qui a été porté à 100 degrés, puis refroidi, conserve pendant plusieurs heures la capacité acquise à cette température; plus tard, un travail lent s'opère; mais le réservoir ne revient à sa capacité première qu'au bout de plusieurs semaines, ou même de plusieurs mois.

On voit par là qu'un thermomètre étalon possède deux zéros :

L'un s'observe, après plusieurs années de construction, sur un instrument qui, après avoir été porté plusieurs fois à 100 degrés, a été abandonné pendant quelques mois à la température ordinaire;

L'autre zéro s'observe lorsqu'on place dans la glace fondante un thermomètre qui vient d'être porté à 100 degrés. Il diffère toujours du précédent; en général, l'écart est de plusieurs dixièmes de degré.

Voici des chiffres sur le changement lent du zéro après ébullition :

N° 314. Porté à 100, le 17 mars 1869. Après.	$0^{\circ} = 42^{d},45$
Quelques heures après, nouvelle ébullition. .	$0 = 42,46$
Repos jusqu'au 30 avril 1869.	$0 = 43,5$
Repos jusqu'en juillet 1871...............	$0 = 44,7$
Porté à 100 degrés.....................	$0 = 41,9$
Deux jours plus tard....................	$0 = 43,2$
Repos jusqu'au 4 février 1872............	$0 = 44,5$
Porté à 100 degrés.....................	$0 = 43,0$
Le 17 (13 jours après)..................	$0 = 43,7$
Porté à 100 degrés.....................	$0 = 42,6$
Le 18 février..........................	$0 = 42,8$

La variation avant et après ébullition s'élève jusqu'à $2^{d},8$; le degré étant égal à $6^{d},7$, on voit que la variation est de quatre dixièmes de degré environ pour le thermomètre Fastré, n° 314, à échelle arbitraire; elle présente à peu près la même valeur pour le thermomètre Baudin, n° 3370, à graduation centésimale.

Ces nombres répondent à un agrandissement de la capacité du réservoir voisin de $\frac{1}{16000}$. Telle est la quantité dont a varié la valeur du degré des étalons précédents pendant leur conservation, à partir du moment où ils ont été portés à 100 degrés. Cette quantité est négligeable à côté des autres erreurs d'expérience; mais il ne faut pas oublier qu'elle introduirait une erreur d'un deux cent cinquantième sur la valeur absolue du degré, si l'on déterminait le zéro de l'instrument avant de le porter à 100 degrés, ou bien si l'on ne maintenait pas cette température pendant un temps suffisant pour que le verre prît son état d'équilibre.

Cet état lui-même n'est pas absolument fixe, et telle est la raison pour laquelle les valeurs du degré déterminées page 124 s'écartent un peu les unes des autres; mais

les écarts ne surpassent pas un millième au maximum, ou un demi-millième, par rapport à la moyenne, pour des thermomètres construits depuis de longues années, tels que ceux que j'ai mis en œuvre. Un thermomètre plus récent offrirait des oscillations plus étendues.

3. *Thermomètres calorimétriques.* — J'entends par là les thermomètres destinés à mesurer les variations de température du calorimètre. Ces thermomètres ne comprennent qu'une portion de l'échelle, assez petite pour permettre de mesurer le deux centième de degré. Ils sont gradués par comparaison avec les étalons; mais leur zéro, pourvu qu'on le détermine seulement au bout de quelques années de conservation, n'est pas sujet ensuite à des variations aussi étendues, parce que ces thermomètres ne sont jamais portés à 100 degrés, et n'éprouvent d'autres oscillations que celles de la température ambiante. Ajoutons enfin que les thermomètres calorimétriques doivent pouvoir être réduits en eau, ce qui se fait, soit empiriquement au moyen du calorimètre et d'un second thermomètre, soit, et mieux, par la pesée séparée des divers éléments du thermomètre.

Voici quelques détails sur mes instruments :

1° Soit d'abord un thermomètre à échelle arbitraire de Fastré (n° 396). Ce thermomètre comprend 540 divisions.

	gr		gr
Le poids du mercure est égal à.	18,003	Soit réduit en eau..	0,60
Le poids du réservoir » .	3,075	» ..	0,61
Le poids de la tige » .	21,209	» ..	4,24

Soit, pour chaque division de la tige immergée dans le calorimètre, $0^{gr},00785$ ou 0,008.

Dans les expériences, cet instrument vaut en eau

$$1^{gr},21 + (0,008)n,$$

n étant le nombre de divisions immergées.

La valeur du degré a été fixée de la façon suivante : on a d'abord déterminé la valeur du zéro, en lisant la gradua-

tion avec une lunette, de façon à partager chaque division en dix parties au jugé. On a trouvé (24 juillet 1871) le point zéro $= 49^d,05$.

Cela fait, on a placé le thermomètre dans un comparateur, grande cuve pleine d'eau et munie d'un agitateur, au centre de laquelle on suspend les thermomètres que l'on veut étudier, ainsi que les étalons. Une lunette placée vis-à-vis permet de lire successivement la graduation de tous les instruments dans l'espace de moins d'une minute. On agite l'eau et l'on attend que les thermomètres se soient mis en équilibre; on lit alors rapidement les graduations, en faisant tourner la lunette de droite à gauche autour de son axe vertical.

Cinq minutes après, on répète les lectures, en tournant la lunette de gauche à droite. On continue ainsi pendant une heure au moins, la température de la cuve variant très-lentement pendant le cours de ces déterminations.

I. Voici un exemple de ces mesures pour le n° 314 (étalon) et pour le n° 396 (thermomètre calorimétrique) :

24 *juillet* 1871.

	N° 314. $0 = 44^d,7$.	N° 396. $0 = 49^d,05$.
	$166^d,0$	$318^d,4$
	166,9	319,5
	167,6	321,7
	168,2	323,2
	169,3	324,1
	170,5	325,2
Moyenne...	168,08	322,02
	− 44,7	− 49,05
	123,38 répond à...	272,97

La valeur du degré du n° 314 a été trouvée, à la même époque, de $6^d,702$.

Donc la température moyenne est $18°,41$.

On tire de là, degré du n° 396 calculé : $14^d,827$.

II. Une seconde détermination, faite à la température moyenne de $20°,603$, a fourni $14^d,806$.

La valeur moyenne $14^d,816$ peut être regardée comme suffisamment exacte ; elle ne s'écarte pas de plus d'un quinze centième des déterminations extrêmes : c'est à peu près la même limite d'exactitude que pour les étalons.

III. M. Louguinine avait fait la même détermination, avec les mêmes thermomètres, le 25 mai 1869, et avait trouvé $14^d,809$ pour la valeur du degré. Ce nombre se confond avec le précédent.

Le thermomètre à échelle arbitraire n° 396 comprenant près de 500 divisions, à partir du zéro, on voit qu'il embrasse 33 degrés, c'est-à-dire toute l'étendue de l'échelle des déterminations calorimétriques, lesquelles se font en général au voisinage de la température ordinaire. Le degré vaut 15 divisions ; comme on peut apprécier le dixième de division au moyen de la lunette, on mesure la température à un cent cinquantième de degré près.

2° Je citerai encore le n° 397, dont la tige comprend 600 divisions, et dont le degré a été trouvé valoir :

	d
En 1869.............	19,754
En 1871.............	19,764

Évalué en eau, cet instrument est représenté par la formule

$$1^{gr},39 + (0,0066)n.$$

Avec cet instrument, on apprécie le deux centième de degré.

Les thermomètres à échelle arbitraire sont, on le voit, fort exacts, à la condition d'employer une lunette pour les lectures.

J'ai reconnu que l'on peut supprimer la lunette sans diminuer la précision, en employant des thermomètres à graduation centésimale, avec colonne émaillée, que j'ai fait construire par Baudin. Chacun de ces thermomètres em-

brasse seulement un intervalle de 10 degrés, divisés en cinquantièmes sur l'instrument. Avec un peu d'habitude, on partage aisément à l'œil ces divisions en quatre parties, ce qui fournit le deux centième de degré. L'erreur de parallaxe peut être rendue insensible, si l'on a soin de placer toujours le centre de l'œil et la division que l'on veut lire sur le même plan horizontal. Avec une lunette, ces instruments permettent d'évaluer le cinq centième et même le millième de degré; mais la détermination poussée jusqu'à ce degré de petitesse n'est pas très-sûre pour diverses raisons, dont la principale est due à l'inertie du réservoir de l'instrument, les dilatations ne se faisant pas d'une manière absolument continue. Le deux centième de degré, au contraire, peut être regardé comme exact, pourvu que l'on protége le calorimètre contre le voisinage de l'opérateur, à l'aide d'un système d'enceintes convenables (*voir* plus loin).

3° Je vais décrire l'un de ces instruments, le n° 3239, gradué de 10 à 23 degrés en cinquantièmes de degré.

L'instrument est muni d'une petite chambre, située au-dessous de la graduation précédente et destinée à contenir le mercure qui correspondrait à l'intervalle compris entre zéro et 10 degrés; puis vient une nouvelle graduation de zéro à — 1 degré. Cette disposition permet de vérifier immédiatement la constance du zéro de l'instrument.

La cuvette cylindrique pèse $2^{gr},43$ et vaut en eau $0^{gr},49$.

Le mercure pèse $30^{gr},20$ et vaut en eau $1^{gr},01$.

La tige pèse $19^{gr},17$ et vaut en eau $3^{gr},83$; elle est longue de 43 centimètres.

Le thermomètre vaut donc en eau

$$1^{gr},50 + 0,091\,l,$$

l étant le nombre de centimètres qui exprime la longueur de la tige immergée dans le liquide du calorimètre.

Ce thermomètre offre un réservoir mince; il est très

sensible, car il prend, en moins d'un quart de minute, la température d'un liquide au sein duquel on l'agite, pourvu que la différence des températures ne surpasse pas 2 degrés.

Comparé avec l'étalon (314), il a fourni les résultats suivants :

	Étalon n° 314.	Thermomètre n° 3239.
	20°,64	20°,56
	12,81	12,73
Intervalle...	7,83	7,83

La graduation est donc exacte; mais les températures absolues indiquées par le n° 3239 doivent être accrues de + 0,08.

Cet excès répond précisément au déplacement du zéro. En effet, par une expérience directe, j'ai trouvé le zéro situé à — 0,08, résultat qui prouve que la petite chambre inférieure signalée plus haut a bien la capacité indiquée sur la graduation.

Dans l'exécution des expériences calorimétriques, il est nécessaire le plus souvent de connaître à la fois la température du liquide du calorimètre et celle d'un second liquide destiné à être mélangé avec le premier. A cet effet, il est indispensable d'employer un second thermomètre aussi précis que le premier. C'est pourquoi tous mes thermomètres calorimétriques sont appareillés par couples, comprenant le même intervalle thermométrique et aussi semblables que possible. Au n° 3239 répond le n° 3240, représenté en eau par la formule

$$1^{gr},48 + 0,095\,l.$$

Le n° 3240, par une circonstance fortuite, possède exactement le même zéro et marche en accord parfait, à un deux centième de degré près, avec le n° 3239 pendant toute l'étendue de l'échelle.

Ces deux thermomètres embrassent l'intervalle entre

10 et 23 degrés, intervalle dans lequel sont comprises presque toutes les déterminations que l'on a occasion de faire dans nos climats, à l'exception de quelques semaines d'été ou d'hiver. Ce sont ceux que j'ai employés dans la plupart de mes mesures.

Cependant, pour ne pas me trouver à court, j'ai fait construire et étudié deux autres couples, l'un comprenant l'intervalle de zéro à 12 degrés, l'autre comprenant l'intervalle de 22 à 33 degrés; je supprime les détails relatifs à ces deux couples, me bornant à faire observer que je les ai étudiés surtout au voisinage des températures auxquelles ils se raccordent avec le couple 3239 et 3240, et comparés vers ces températures avec ledit couple. En effet, il arrive parfois, quand la température initiale des expériences est voisine de ces limites, située vers 22 degrés par exemple, que la température finale surpasse 23 degrés et qu'elle exige, pour être mesurée, l'emploi d'un thermomètre du couple supérieur. Dans ces cas, on a soin de placer à l'avance dans le calorimètre les deux thermomètres destinés à mesurer les températures initiale et finale; mais il faut éviter autant que possible cette complication.

La comparaison des couples de thermomètres qui répondent à des intervalles différents doit être répétée de temps en temps, parce que les variations lentes du zéro ne sont pas identiques pour les divers thermomètres.

Par exemple, la différence entre le n° 3490 et le n° 3239, au 1er novembre 1871, était................ $+0^\circ,03$

Au 15 janvier 1873........................ $-0^\circ,03$

4° Disons encore quelques mots des thermomètres très-petits qu'il convient d'employer pour prendre la température locale des liquides et autres corps mis en œuvre sous de faibles poids, par exemple isolés dans des boîtes, ampoules ou fioles, et placés au centre du calorimètre dans certaines expériences (*voir* p. 113). J'ai surtout employé

un couple de ces instruments, construit, pour M. Golaz, par le constructeur Tonnelot :

La cuvette de l'un d'eux, que je me bornerai à citer ici, pèse $0^{gr},599$ et vaut en eau $0^{gr},120$.

Le mercure pèse $3^{gr},781$ et vaut en eau $0^{gr},126$.

La tige, longue de 37 centimètres, pèse $11^{gr},706$ et vaut en eau $2^{gr},34$.

La formule du thermomètre est donc, en eau,

$$0^{gr},25 + 0,063\, t.$$

Ce thermomètre va de zéro à + 35 degrés. Son zéro = — 0,105. Comparé avec l'étalon 314, il a marqué 20°,50 pour une température réelle de 20°,603, valeur qui se confond avec 20,50 + 0,105 = 20,605. C'est donc un instrument fort exact ; mais il n'indique que les vingtièmes de degré, précision suffisante d'ailleurs pour l'usage auquel il est destiné.

Tels sont les principaux types des thermomètres que j'ai employés dans mes recherches.

III. — Enceintes du calorimètre.

L'emploi d'une enceinte d'eau disposée autour du calorimètre constitue, à mon avis, l'une des précautions les plus importantes ; c'est par là que l'on peut mettre l'instrument à l'abri des influences variables dues au rayonnement des corps ambiants, et le maintenir dans des conditions aussi constantes que possible, durant tout le cours d'une expérience. Cet artifice a déjà été employé plus d'une fois par les physiciens : c'est ainsi, par exemple, que MM. Dumas et Boussingault ont pu atteindre une précision inconnue jusque-là dans la détermination des densités gazeuses. Il offre en outre cet avantage d'éliminer, d'une façon à peu près totale, l'influence exercée par le voisinage de l'opérateur ; ce qui rend les manipulations plus faciles

et par suite plus exactes. La lecture directe des thermomètres, sans l'emploi d'une lunette, n'est possible qu'à cette condition; mais l'expérience prouve qu'elle est alors facile et, je le répète, affranchie de toute erreur due au voisinage de l'opérateur. Au contraire, une simple enceinte, formée par un vase métallique mince, ne protége pas suffisamment les liquides contenus dans le calorimètre, comme il est facile de le vérifier.

L'emploi d'une enceinte d'eau permet, dans la plupart des cas, de *supprimer complétement la correction* normale relative au refroidissement ou au réchauffement des vases, toutes les fois que la durée d'une expérience ne surpasse pas quelques minutes, et que les excès de température du calorimètre sur l'enceinte ne sont pas supérieurs à 2 degrés. Dans les cas moins nombreux où la correction subsiste, elle est du moins régularisée et réduite à la plus petite valeur possible.

Voici comment sont disposées les enceintes que j'ai mises en œuvre (*voir fig.* 1, p. 108).

Le *calorimètre* est posé sur trois pointes de liége, fixées sur un petit triangle de bois, le tout placé au centre d'un cylindre de cuivre rouge très-mince et plaqué intérieurement d'argent poli, afin de diminuer autant que possible le rayonnement (*première enceinte*). Ce cylindre est muni d'un couvercle du même métal, également plaqué d'argent et pourvu de trous et d'ouvertures qui répondent à ceux du calorimètre.

Le tout est posé sur trois minces rondelles de liége au centre de l'enceinte d'eau (*seconde enceinte*), laquelle est constituée par un cylindre de fer-blanc à doubles parois, entre lesquelles on loge de 10 à 40 litres d'eau, suivant les dimensions adoptées, lesquelles varient avec la grandeur des calorimètres; le fond est également double et plein d'eau. Un agitateur circulaire permet de remuer cette eau de temps en temps, pour y établir l'équilibre de température,

cette dernière étant donnée par un thermomètre très-sensible. Un couvercle de fer-blanc, ou mieux de carton recouvert avec une feuille d'étain et percé de trous convenables, ferme l'orifice du cylindre de fer-blanc.

L'emploi du carton recouvert d'étain permet de donner aux couvercles tous les ajustements réclamés par le besoin des expériences.

Enfin le cylindre est complétement recouvert sur toutes ses surfaces extérieures par un feutre très-épais, qui le protége contre le voisinage de l'opérateur. Le tout est posé sur une planche.

Au début de mes essais, j'avais cru utile de disposer tantôt du duvet de cygne, tantôt du coton entre le cylindre de cuivre plaqué et l'enceinte d'eau, afin d'empêcher les courants d'air; mais je n'ai pas tardé à renoncer au duvet de cygne aussi bien qu'au coton, cette disposition me paraissant en somme plus nuisible qu'utile, parce qu'elle entrave le jeu régulier des rayonnements entre les enceintes concentriques de mon appareil. Le coton ou le duvet de cygne ont en outre cet inconvénient d'enlever par contact beaucoup plus de chaleur au calorimètre, à cause de leur masse, que ne le fait la simple couche d'air comprise entre les deux enceintes. En effet, je me suis assuré, par des expériences numériques:

1° Que les pertes de chaleur du calorimètre sont plus considérables, en un temps donné, dans une enceinte étroite remplie de duvet de cygne ou de coton, que dans une enceinte semblable remplie d'air;

2° Que l'enceinte remplie de coton ou de duvet de cygne qui a contenu le calorimètre échauffé dans une première expérience cède ensuite dans une seconde expérience de la chaleur au calorimètre, si celui-ci est rempli d'eau à la température ambiante.

Ces causes d'erreur, quoique fort petites, sont manifestes dans les conditions où j'opère. Au contraire, l'emploi d'une simple enceinte argentée, étroite et remplie d'air,

ne donne pas lieu à des effets appréciables, dans les mêmes conditions et pour les mêmes excès de température du calorimètre.

L'eau doit être placée dans l'enceinte à doubles parois plusieurs jours à l'avance, l'enceinte se trouvant posée au lieu même qu'elle doit occuper pendant les expériences, afin que tout le système se mette en équilibre régulier avec le milieu ambiant.

Le tout enfin est disposé dans une grande chambre, aussi bien abritée que possible contre l'action du soleil, et dans laquelle on place également plusieurs jours d'avance toutes les liqueurs, tous les solides, tous les instruments qui doivent jouer un rôle. Ces précautions sont des plus utiles pour la précision des expériences.

En opérant ainsi, l'enceinte d'eau ne varie pas de température d'une manière appréciable pendant le cours d'une expérience. Précisons davantage : alors même que l'expérience dure plus d'une heure, les variations de l'enceinte d'eau ne surpassent pas d'ordinaire un dixième de degré, c'est-à-dire que l'influence de l'enceinte peut être regardée comme constante, ce qui est une circonstance tout à fait capitale.

Voici quelques chiffres à cet égard, empruntés à des expériences où deux calorimètres fonctionnent simultanément.

Premier appareil.

Enceinte d'eau (10 litres environ)..........	$10^{\circ},225$
Calorimètre renfermant 800 grammes d'eau...	$10,355$
Calorimètre au bout de quarante-neuf minutes	$10,35$

Quatre expériences successives sont faites alors dans ce calorimètre ; pendant chacune d'elles, l'eau du calorimètre est portée à des températures comprises entre 13 degrés et 13°,9 pendant un quart d'heure. La durée totale est égale

à trois heures et demie, l'opérateur étant resté tout le temps auprès de l'enceinte d'eau.

Au bout de deux heures et demie, l'enceinte marque..	$10^{\circ},405$
Au bout de trois heures et demie....	$10,515$

Deuxième appareil.

Enceinte d'eau (20 litres)...................	$10^{\circ},185$
Calorimètre couvert renfermant 2000 gr. d'eau..	$10,35$

Au bout de trois heures, l'opérateur étant demeuré auprès de l'enceinte, on trouve :

Enceinte.	$10^{\circ},32$
Calorimètre...........	$10,325$

Au bout de vingt et une heures,

Enceinte...............	$10^{\circ},31$
Calorimètre..............	$10,32$

La variation de température du calorimètre est donc $0^{\circ},03$ en vingt et une heures, ce qui montre l'efficacité de l'enceinte.

Deuxième Partie. — MANIPULATIONS.

1. Je vais décrire quelques types d'expériences complètes, répondant aux cas les plus fréquents de mes recherches.

Supposons d'abord que l'on veuille mélanger deux liquides sous des volumes égaux, tels que 300 centimètres cubes, ces liquides exerçant une réaction instantanée, comme il arrive dans la plupart des réactions salines.

On pose d'abord le calorimètre de platine sur son support à trois pointes de liége, au centre de l'enceinte argentée, celle-ci étant disposée elle-même au centre de l'enceinte d'eau à doubles parois. Les deux enceintes doivent être en place depuis plusieurs jours dans la pièce destinée aux travaux calorimétriques et sur une table bien éclairée, mais qui ne reçoive pas directement les rayons du soleil.

Les deux liquides, d'autre part, sont contenus dans de grands flacons de 4 litres, lesquels ont été placés dans la même pièce, deux ou trois jours à l'avance, à côté l'un de l'autre, sur une table qui ne reçoit jamais directement les rayons du soleil ; autant que possible, ils sont voisins du calorimètre. Dans ces conditions, les deux liquides offrent la même température, à quelques centièmes de degré près, comme je m'en suis assuré bien des fois. Cette température diffère également très-peu de celle de l'enceinte d'eau et des diverses portions de l'instrument. Toutes ces circonstances concourent beaucoup à accroître la précision, comme M. Marignac l'a déjà fait observer.

Cependant on prend deux fioles jaugées (*voir* p. 115), de 300 centimètres cubes chacune, et on les remplit, l'une avec l'un des liquides, l'autre avec le second liquide. On verse le contenu de l'une des fioles dans le calorimètre de platine et l'on y place un thermomètre, à l'aide duquel on agite vivement, de façon à mélanger toutes les couches avant d'en prendre la température. Pendant que le thermomètre se met en équilibre, on place la seconde fiole sur un valet de paille, dans une petite enceinte métallique, située à côté de la grande et à portée de l'opérateur (p. 116). Un second thermomètre, semblable au premier, est placé dans cette fiole et agité vivement.

Au bout d'un moment, on lit les températures indiquées par les deux thermomètres ; on répète ces lectures deux ou trois fois, en agitant les liquides et en donnant aux instruments de petites secousses, puis on les inscrit définitivement. Prenons au hasard une expérience dans mon registre.

Par exemple, le 3 juillet 1872, j'ai trouvé :

Première liqueur. — Acide sulfurique, $49^{gr},0 = 4$ litres. On en verse 300 centimètres cubes dans le calorimètre GC. Le thermomètre n° 3242 indique $23°,45$.

Deuxième liqueur. — Sulfate de potasse, $87^{gr},1 = 4$ litres. On en verse 300 centimètres cubes dans la fiole. Le thermomètre

n° 3241 indique 23°,48; mais, ce thermomètre offrant une différence constante de 0,04 avec le précédent, sa température comparative est en réalité 23°,44.

Cela fait, on enlève le thermomètre contenu dans la fiole, lequel est remis à un aide; puis, à l'aide d'une pince en bois, on saisit le col de la fiole, qui doit être court et large, et l'on en verse rapidement le contenu dans le calorimètre; on agite avec le thermomètre du calorimètre, lequel se met en équilibre en dix à douze secondes; on le lit aussitôt, et, après deux ou trois lectures, on enregistre la température, laquelle demeure absolument invariable pendant deux minutes au moins et souvent davantage, quand on opère dans les circonstances décrites.

Dans l'expérience précitée, le thermomètre n° 3242 indiquait après le mélange 23°, 33. La température moyenne des corps non mélangés étant 23°, 445, d'après les indications ci-dessus, on voit qu'il y a eu un abaissement de température égal à — 0°, 115.

Aussitôt j'ai répété l'expérience.

Première liqueur. — Thermomètre n° 3242 : 23°,43.
Deuxième liqueur. — N° 3241 : 23°,445; corrigé, 23°,405.
Température moyenne, 23°,4175.
Après le mélange, n° 3242 : 23°,305.
Abaissement de température : — 0°, 1125.

On voit par ces chiffres, pris au hasard dans mon registre, quel est le degré ordinaire de précision et de concordance des expériences. Je rappellerai que cette précision n'est pas relative, c'est-à-dire exprimée par une fraction proportionnelle de chaque nombre trouvé, mais absolue, c'est-à-dire correspondant à la limite d'exactitude des thermomètres, lesquels n'indiquent pas des variations inférieures à 0°,005.

Quelques remarques doivent être ajoutées ici.

1° Le volume du liquide débité par les fioles varie un

peu d'une expérience à l'autre, à cause de l'adhérence du liquide aux parois. Lorsque l'on emploie des solutions aqueuses diluées, et en opérant toujours de la même manière, ces variations n'atteignent pas un millième et même un deux millième du poids total, comme il est facile de s'en assurer par des pesées (*voir* p. 118).

2° Le thermomètre contenu dans la deuxième fiole enlève une goutte de liquide adhérente, au moment où on le retire. Le poids de ce liquide a été trouvé un peu inférieur à $0^{gr},1$ dans une série de pesées faites exprès. C'est une quantité négligeable.

3° La différence de température entre les deux liquides ne doit pas, avons-nous dit, surpasser 0°,10; si elle était plus grande, il faudrait ramener l'un des deux liquides, celui dont la température est la plus basse, à la température de l'autre. A cet effet, on opère de la manière suivante : on verse le liquide dont la température est la plus basse dans le calorimètre, l'autre liquide étant placé dans la fiole, et l'on échauffe au point voulu le calorimètre de platine, en le posant sur les genoux ou sur la main, et en agitant continuellement le liquide avec le thermomètre.

Il faudrait se garder de faire cette opération sur la fiole de verre qui contient l'autre liquide, parce que l'on ne peut pas mélanger aussi bien les couches de celui-ci, de façon à obtenir une répartition uniforme de la température, les mouvements du thermomètre qui sert d'agitateur étant moins libres dans la fiole que dans le vase de platine. En outre, les parois de verre de la fiole, surchauffées par le contact de la main, ne se mettent que lentement en équilibre avec le liquide intérieur, tandis que les parois de platine du calorimètre se mettent de suite en équilibre.

C'est une raison analogue qui oblige à placer les masses des liquides destinés aux expériences plusieurs jours à l'avance dans la pièce où l'on opère. Il y a encore une autre raison, qui est la suivante.

En général, une masse liquide, échauffée dans un intervalle de temps très-court, ne présente pas la même homogénéité dans la distribution des températures au sein de ses couches, que si l'échauffement a été très-lent. Il est facile de s'assurer qu'il en est ainsi à l'aide de nos thermomètres indiquant un deux centième de degré. Il faut alors recourir à une agitation vive et prolongée pour réaliser cette distribution homogène des températures; encore l'influence des parois, irrégulièrement échauffées, se fait-elle sentir pendant très-longtemps. De là certaines différences entre ce qu'on a appelé parfois l'*échauffement naturel,* opposé à l'*échauffement artificiel.*

4° Dans le mode opératoire précédent, la température des deux liquides est mesurée séparément; ceci est indispensable. En effet, il ne faudrait pas croire que deux liquides placés dans deux vases distincts, même plongés l'un dans l'autre, puissent être amenés par simple contact à une température tout à fait identique, si ce n'est accidentellement et au bout d'un temps très-long. Il est facile de s'assurer de cette impossibilité à l'aide de bons thermomètres, en plaçant par exemple 500 centimètres cubes de liquide dans le calorimètre de platine, et 100, ou même 50, dans un calorimètre beaucoup plus petit, que l'on fait flotter dans le premier. Quelle que soit la durée du contact, les deux thermomètres, plongés dans les deux calorimètres, ne sont *jamais* d'accord à un deux centième de degré près, même en agitant sans cesse les deux liquides. C'est même là une des principales causes d'erreurs commises par divers observateurs qui n'ont pas pris soin de mesurer séparément la température de chacun des liquides contenus dans leurs appareils, pendant les expériences calorimétriques.

5° Le procédé employé pour mélanger les deux liquides est très-important. En effet, il est indispensable que le liquide de la fiole, dont la température a été mesurée, ne

change pas de température pendant qu'on l'introduit dans le calorimètre. L'observation m'a prouvé que ce résultat ne peut guère être atteint, toutes les fois que l'on interpose un corps solide quelconque, tube, entonnoir, robinet, etc., sur le trajet. Les parois de ces corps sont à une température inconnue, généralement différente de celle du liquide, et leur masse est d'ordinaire assez considérable pour altérer celle-ci. Au contraire, en opérant comme je l'ai prescrit, on obtient d'excellents résultats, aucun corps étranger n'étant interposé et le mélange s'effectuant en quelques secondes.

J'ai contrôlé cette méthode à diverses reprises par le mélange de deux masses d'eau pure, prises à deux températures différentes. Je citerai entre autres l'expérience suivante :

Eau, 300 centimètres cubes placés dans le calorimètre GC; thermomètre n° 3242 = 24°,43; le thermomètre n° 3241 a été placé à l'avance et simultanément dans le calorimètre (comme contrôle).

Eau, 300 centimètres cubes placés dans une fiole; thermomètre n° 3240 = 13°,04.

On verse le contenu de la fiole dans le calorimètre et l'on y transporte en même temps le thermomètre n° 3240; il indique 18°,78. Entre les thermomètres nos 3242 et 3240, il existait un écart de 0°,02. La chute de température est donc 24,45 — 18,78 = 5°,67.

Comparons ce chiffre avec le nombre calculé.

Le calcul de la variation est facile à faire, d'après la connaissance des masses du calorimètre et des trois thermomètres réduits en eau : il indique............. 5°,67, c'est-à-dire précisément le chiffre trouvé par expérience. J'ajouterai que l'erreur possible de celui-ci est de ± 0,01, puisque chaque température est mesurée à un demi-centième de degré.

Cette expérience, choisie parmi beaucoup d'autres semblables qui fournissent des résultats analogues, est très-décisive, d'autant plus que l'écart des températures surpassait beaucoup les limites entre lesquelles j'ai coutume d'opérer. En effet il ne convient guère de réaliser un écart de plus de deux à trois degrés au-dessus ou au-dessous du milieu ambiant, si l'on veut éviter les influences du refroidissement.

6° Dans les expériences décrites, le calorimètre est découvert. Ce mode d'opérer expose à deux causes d'erreurs, à savoir l'évaporation et le rayonnement de la surface libre. Cependant l'expérience prouve qu'en opérant dans les conditions précises que je développe ici, et avec les appareils de la dimension signalée, le thermomètre ne varie pas de un deux centième de degré en deux minutes, toutes les fois que l'excès positif ou négatif de la température ambiante sur la température du liquide du calorimètre ne surpasse pas 2 degrés.

Un excès plus grand commence à exercer une certaine influence; mais celle-ci dépend plutôt de l'évaporation du liquide échauffé ou de la condensation de la vapeur extérieure sur le calorimètre refroidi, que du rayonnement proprement dit : c'est ce que montre l'étude spéciale que j'ai faite de ces influences, en voulant déterminer les constantes du refroidissement pour mon instrument. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point.

Dans tous les cas, ces influences n'entraînent que des corrections nulles ou très-petites, comme il sera dit plus loin, à moins que les expériences n'aient une longue durée, ou que l'air ambiant ne soit d'une sécheresse (ou d'une humidité) exceptionnelle. On atténue jusqu'à un certain point l'influence de l'évaporation en couvrant le calorimètre; mais il vaut mieux éviter complétement toutes ces causes d'erreur, en se plaçant dans les limites d'expériences définies ci-dessus.

7° Le volume des liquides contenus dans le calorimètre et dans la fiole doit être tel que le réservoir du thermomètre soit complétement couvert. Cette précaution est absolument nécessaire, l'équilibre de température entre le thermomètre et le liquide ne se produisant pas autrement avec sécurité.

On peut encore noter la longueur de la colonne mercurielle du tube thermométrique dans la portion qui sort du liquide; mais cette circonstance n'introduit aucune correction appréciable dans les expériences ordinaires, ainsi qu'on le prouvera plus loin (p. 168).

8° La distribution relative des deux liquides, entre la fiole et le calorimètre, est en général indifférente; cependant on doit prendre soin de placer dans la fiole de préférence les liquides susceptibles d'attirer l'acide carbonique de l'air, comme les alcalis, ou de s'oxyder lentement, comme les sulfures alcalins, parce que la surface de contact avec l'air est beaucoup plus faible dans la fiole que dans le calorimètre.

9° La lecture des thermomètres exige certaines précautions : par exemple, il faut prendre garde qu'une petite portion de la colonne mercurielle ne se détache, ce qui arrive parfois et ce qui fausse les mesures d'une façon soudaine et irrégulière, capable de mettre en défaut l'observateur le plus exercé.

Il convient de donner à l'instrument de petites secousses, pour vaincre l'inertie du réservoir et permettre au mercure de prendre son niveau régulier. En effet, la marche de l'instrument est intermittente, c'est-à-dire que le niveau n'est souvent atteint qu'après une série de petites oscillations; l'existence de ces oscillations est le principal obstacle à la certitude de la subdivision des degrés jusqu'au millième et au delà.

Enfin la lecture opérée à l'œil nu expose à des erreurs de parallaxe, que l'on peut éviter en plaçant le centre de

l'œil et l'extrémité de la colonne mercurielle sur le même plan horizontal et exactement dans la même position relative, lors des deux lectures que l'on fait successivement avec le même instrument.

L'emploi d'une lunette n'expose pas à ces erreurs, ou du moins les restreint; mais la lenteur et la complication plus grande des opérations qui en résultent compensent à peu près ces avantages, au moins pour le genre de thermomètres que j'ai décrits.

10° Dans la série de déterminations que l'on fait pour répéter une même mesure, il est utile d'intervertir les deux thermomètres, en plaçant tantôt l'un, tantôt l'autre dans le calorimètre, et réciproquement dans la fiole. On compense ainsi les erreurs des instruments.

Dans les expériences destinées à constater de très-petites variations, il m'est souvent arrivé de prendre successivement la température des deux liquides avec un seul et même thermomètre, ce qui élimine la cause d'erreur due à la comparaison de deux instruments.

11° L'agitation produite avec un thermomètre mû par la main, agitation brusque et irrégulière, est préférable à l'emploi d'un agitateur mécanique, lequel est plus lent, plus régulier, et mélange moins bien les couches.

Aussi observe-t-on parfois avec un agitateur mécanique la production d'un *maximum anormal*, due à une réaction locale plus avancée, qui se produit dans un liquide mal mélangé au voisinage du réservoir du thermomètre. Ce fait s'observe surtout pendant la dissolution des sels, ou pendant la réaction d'une petite masse liquide (acide sulfurique concentré) ou solide (potasse caustique), qui se dissout dans l'eau du calorimètre. Le maximum anormal se distingue, parce qu'il ne dure pas, tandis que le maximum régulier a une durée considérable. Toutefois le maximum anormal doit être évité avec soin, surtout dans les expériences où l'on fait réagir les matières par portions succes-

sives, ce qui oblige à introduire les corrections du refroidissement; or, celles-ci ne peuvent être faites que si la température du liquide est la même dans toutes les couches et si elle est identique avec celle du thermomètre. L'agitation produite à la main expose moins à cet accident : elle n'offre pas d'inconvénient dans les expériences de courte durée. Dans les expériences qui durent longtemps, il faut recourir à l'agitation mécanique pour éviter l'influence du rayonnement exercé par le corps de l'opérateur. A cet effet, j'ai eu recours en dernier lieu à des agitateurs concentriques et pourvus de lames de platine hélicoïdales, lesquelles mélangent toutes les couches des liquides d'une manière plus efficace que des lames verticales ou horizontales.

Telle est la marche suivie lorsqu'on veut mélanger deux liquides à volumes égaux; mais il convient de décrire aussi quelques observations faites dans d'autres circonstances.

2. Citons les chiffres d'une expérience faite avec des volumes très-inégaux.

1er *essai.* — On place dans le calorimètre : 900 centimètres cubes de liquide, qui renferment en dissolution 2^{gr},65 de carbonate de soude anhydre. Thermomètre n° 3240 = 21°,46.

On place d'autre part dans une fiole : 100 centimètres cubes de liquide, renfermant en dissolution 2^{gr},45 d'acide sulfurique (SO^4H). Thermomètre n° 3239 = 21°,885.

Les deux thermomètres marchant d'accord, on en conclut la température moyenne 21°,502.

On mélange les liquides : le n° 3240 indique 21°,78.

Élévation de température : + 0°,278.

2° *essai.* — Calorimètre. 21°,44 } temp. moyenne : 21°,474.
Fiole...... 21°,78 }

Après mélange : 21°,745.

Élévation de température : + 0°,271.

Valeur moyenne de cette élévation : + 0°,2745.

Le volume 100 centimètres cubes est le plus petit que

l'on puisse mesurer avec une fiole, capable de contenir les thermomètres que j'emploie : c'est en raison de cette circonstance extrême que j'ai cité les nombres précédents.

3. Quand le volume du second liquide est encore plus petit, on peut le puiser dans un grand flacon, avec une pipette jaugée, toutes les fois que l'on possède une masse suffisante du liquide, et qu'il n'est ni altérable au contact de l'atmosphère, ni susceptible d'une évaporation sensible.

Voici le détail de l'opération : on laisse la pipette séjourner quelques instants dans le flacon, en l'agitant, et en la remplissant et la vidant alternativement, afin d'en mettre les parois en équilibre de température avec la liqueur. Le flacon lui-même doit être au préalable fortement secoué, afin d'y établir une température uniforme : précaution essentielle dans toutes les expériences analogues. Un thermomètre plongé dans le flacon indique exactement la température du liquide.

Cela fait, on laisse la pipette se remplir spontanément jusqu'au trait; puis on l'enlève, on l'essuie rapidement avec un papier buvard, en évitant de la toucher avec la main, et l'on fait écouler aussitôt le liquide dans le calorimètre, en expulsant doucement la dernière goutte à l'aide du souffle d'une boule creuse en caoutchouc, adaptée à la tubulure de la pipette. Pendant ce temps, on agite continuellement le liquide du calorimètre au moyen du thermomètre correspondant.

4. Quand le liquide que l'on veut faire agir sur l'eau du calorimètre est altérable à l'air (acide sulfurique monohydraté, sulfures alcalins, etc.), ou volatil (acide cyanhydrique, chlorure de cyanogène, etc.), ou susceptible d'émettre des vapeurs (hydracides concentrés), on l'introduit à l'aide d'un petit entonnoir dans une ampoule de verre mince et préalablement pesée.

On enlève l'entonnoir, on scelle le bec de l'ampoule à la

lampe, et l'on pèse de nouveau : ce qui donne le poids du liquide très-exactement.

Cette ampoule, qui doit offrir deux pointes effilées, est lestée alors avec un gros fil de platine (pesé), que l'on roule en spirale autour de l'ampoule, de façon à faire reposer le système sur un anneau de platine. On introduit le tout dans le calorimètre et l'on agite l'eau, jusqu'à ce que la température ne change plus. Il faut attendre dix à quinze minutes, et ne pas opérer sur plus de 15 à 20 grammes de liquide, s'il est possible. L'équilibre atteint, on casse la pointe supérieure de l'ampoule à l'aide d'une petite baguette de verre (pesée), puis la pointe inférieure à l'aide de la même baguette; on peut encore écraser la pointe inférieure sur une petite plaque de verre pesée et coulée à l'avance au fond du calorimètre.

On peut aussi opérer suivant divers autres artifices : en effet, ici se présentent des détails de manipulation qui varient suivant chaque cas particulier et qu'il serait trop long d'énumérer : je les signalerai dans l'occasion.

5. Les corps solides donnent lieu à diverses remarques. S'agit-il de dissoudre dans le calorimètre un sel inaltérable à l'air, tel que le sulfate de potasse, on le pulvérise finement, on le passe au tamis de soie, puis on en pèse un certain poids, 10 grammes par exemple, dans une cartouche de papier que l'on vide au sein du calorimètre, après avoir constaté la température d'un thermomètre juxtaposé au sel solide. La température du sel ainsi déterminée n'est pas connue avec une exactitude extrême; mais il suffit qu'elle diffère peu de celle du calorimètre pour que la correction résultante soit très-petite, et *a fortiori* l'erreur dont cette correction peut être affectée, à cause du faible poids relatif du sel.

Le calorimètre lui-même contient 500 grammes d'eau et sa température est mesurée comme à l'ordinaire : on agite rapidement le liquide à l'aide du thermomètre. Quand on

opère sur un sel suffisamment pulvérisé, sa dissolution est instantanée; il en est ainsi que les sels soient très-solubles, comme le chlorure de sodium, ou bien très-peu solubles, comme le bioxalate de soude hydraté.

Au contraire, un état de division moins parfait, tel que celui d'un sel non tamisé, donne lieu à une dissolution très-lente pour certains sels peu solubles. Il existe à cet égard des différences singulières, même entre des sels fort analogues, tel que le bitartrate de soude, corps prompt à se dissoudre, et le bioxalate de soude, corps dont la dissolution est excessivement lente, pour peu qu'il n'ait pas été réduit en poudre excessivement fine. Dans ce cas, l'action mécanique du thermomètre, ou mieux d'une petite molette de platine, est indispensable pour achever de broyer les dernières parcelles ; elle ne saurait être suppléée par celle d'un agitateur mû régulièrement. Avec un tel agitateur, la dissolution de 2 ou 3 grammes de bioxalate de soude risquerait de ne pas être complète au bout d'une heure.

6. La même difficulté existe dans les réactions opérées sur certains solides difficiles à mouiller. Par exemple, le soufre insoluble se transforme en soufre soluble au contact d'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré (*voir* ce *Recueil*, 4e série, t. XXVI, p. 465) ; mais il ne se mouille que lentement. Si l'on emploie un agitateur mû mécaniquement, le soufre demeure rassemblé à la surface du liquide et l'expérience est impossible, la transformation n'ayant pas lieu. Pour réussir, il faut voir ce qui se passe : condition qu'on ne peut guère réaliser qu'en employant un calorimètre de verre, et en se servant du thermomètre pour immerger et mouiller le soufre, opération d'ailleurs assez facile à réaliser dans ces conditions.

7. Les solides altérables au contact de l'air offrent plus de difficultés, parce que leur pulvérisation est impossible dans la plupart des cas. Soit le sulfate de soude hydraté; il perd toujours un peu d'eau dans la pulvérisation. Il

faut donc le dissoudre en gros morceaux, ce qui est assez lent : la molette de platine rend ici des services.

Soit encore un sel déshydraté par la chaleur (acétate de soude, bioxalate de soude, bitartrate de soude, sulfate de soude, etc.) ; cette opération amène d'ailleurs le sel à un grand état de division, toutes les fois qu'il n'entre pas en fusion. Pour peser de tels corps, on met sur la balance le flacon qui les contient ; puis l'on fait tomber directement du flacon dans le calorimètre une certaine quantité de matière, dont on détermine le poids par différence.

Tantôt la substance ainsi projetée dans l'eau s'y dissout rapidement par l'agitation (acétate de soude) ; tantôt, au contraire, elle se combine d'abord à l'eau pour former un hydrate solide, dont la production agglomère le sel en une masse lente à dissoudre. Ce phénomène est très-marqué avec le sulfate de soude anhydre, et il en rend la dissolution très-lente, malgré la grande solubilité du sel. Il se présente d'une manière plus fâcheuse encore avec le bioxalate de soude anhydre, sel très-peu soluble. Dans ces circonstances, on est obligé de tenir compte du réchauffement ou du refroidissement produit par le rayonnement ; ce qui diminue la précision des déterminations. Diverses autres complications dues, à la lenteur des réactions multiples qui se succèdent, peuvent se présenter ; on les signalera dans l'occasion.

8. Enfin il existe certains corps solides, tellement avides d'eau ou tellement volatils, qu'ils ne peuvent être pesés exactement par le procédé ci-dessus : tels sont l'acide phosphorique anhydre, le perchlorure de phosphore, le bromure de cyanogène, l'hydrate de potasse, l'acide sulfurique anhydre, etc.

De tels corps peuvent souvent être pesés dans des ampoules de verre mince, où on les introduit par volatilité ou autrement. On a soin de donner à l'ampoule une large surface, et on l'écrase brusquement au fond du calorimètre.

Dans le cas où cette opération donne lieu à des projections, comme il arrive avec le perchlorure de phosphore, on peut laisser l'eau pénétrer peu à peu par un étroit orifice dans l'ampoule submergée ; mais il convient alors de souder à la partie supérieure de l'ampoule un tube vertical un peu large et coudé deux fois à angle droit, afin de ramener dans le calorimètre les vapeurs acides qui pourraient s'échapper dans l'atmosphère au moment où l'eau pénètre par l'orifice opposé.

L'hydrate de potasse solide, le chlorure de zinc solide et les corps analogues ne sauraient être introduits dans les ampoules parce qu'ils ne sont pas volatils, et que les portions de verre à la surface desquelles ils ont coulé ne peuvent plus être fondues à la lampe sans s'altérer ; les mêmes corps sont d'ailleurs trop avides d'eau pour n'en pas attirer une proportion sensible pendant le temps, quelque court qu'il soit, qui s'écoule entre leur fusion et leur introduction dans des flacons. Pour prévenir ces causes d'erreur, je fonds quelques grammes de la substance, déjà purifiée à l'avance, dans un petit creuset d'argent ou de platine dont le poids est connu, et je place le creuset, rempli de matière en fusion, sur un petit trépied disposé au centre d'un flacon à l'émeri à large ouverture. Je referme aussitôt. Après refroidissement, je pèse le tout sur une balance capable de peser 1 kilogramme à 1 milligramme près. Les poids du flacon, du trépied et de la capsule étant connus, il est facile de calculer celui de l'hydrate de potasse. Pour opérer, il suffit d'ouvrir le flacon, de saisir le creuset avec une pince et de l'immerger dans le calorimètre, ce qui se fait en quelques secondes.

9. Les réactions opérées avec les corps gazeux exigent des artifices spéciaux. S'agit-il de dissoudre un gaz dans l'eau pure, ou acide, ou alcaline, par exemple, on fait arriver le gaz sec par un tube de verre mince, dont le poids est connu ; le courant gazeux doit être lent pour que l'absorp-

tion soit totale. Le poids du gaz s'estime en général par l'analyse ultérieure du liquide du calorimètre. Cependant on peut peser le calorimètre tout entier, ou bien l'appareil qui dégage le gaz. On peut encore mesurer celui-ci très-exactement, dans un appareil semblable à l'eudiomètre de M. Regnault ; j'ai fait construire des appareils de ce genre, dans lesquels la portion moyenne de l'un des tubes du manomètre est remplacée par un cylindre contenant un demi-litre de gaz, et dont la capacité comprise entre deux traits a été jaugée exactement par des pesées de mercure.

La température du gaz est mesurée par un thermomètre, placé soit dans la cuve d'eau qui entoure le cylindre-réservoir, soit sur le trajet du courant gazeux, au point le plus voisin possible de celui où le gaz entre dans le calorimètre. Elle n'est pas connue tout à fait avec la même précision que celle du liquide du calorimètre ; mais, le poids du gaz ne surpassant guère 1 à 2 centièmes du poids du liquide, l'erreur qui résulte de cette incertitude peut être négligée. Dans ce genre d'expériences, il est d'ordinaire nécessaire de suivre la marche du réchauffement ou du refroidissement pendant un certain temps (*voir* plus loin).

10. Pendant la dissolution des sels dans l'eau, il faut prendre garde que l'abaissement de température surpasse de 3 à 4 degrés la température ambiante : ce qui se présente fréquemment quand le poids du sel s'élève à 8 ou 10 centièmes du poids de l'eau, par exemple, avec l'azotate de potasse. En effet, il arrive alors que le point de rosée est dépassé, et le calorimètre se couvre d'eau condensée sur sa surface extérieure. Dans ce cas, l'expérience est perdue. On la recommence avec un moindre poids de matière, ou bien avec un calorimètre rempli d'eau dont la température surpasse de 2 degrés celle du milieu ambiant.

11. Nous avons discuté plus haut l'influence de la vaporisation de l'eau du calorimètre sur les mesures, lorsque l'instrument est ouvert (p. 146). Cette même influence se fait

encore sentir lorsqu'une réaction, produite dans le calorimètre, dégage des gaz, de l'acide carbonique, par exemple, lequel entraîne une proportion de vapeur d'eau mal connue. J'ai toujours évité ce genre de réactions, qui exigerait des corrections incertaines.

12. Jusqu'ici nous avons parlé seulement des réactions auxquelles participe la masse totale du liquide contenu dans le calorimètre : c'est ce mode d'opérer qui donne lieu aux mesures les plus exactes ; mais il n'est praticable que lorsqu'on opère les réactions avec des solutions étendues; or il ne peut pas toujours être employé. En effet, il est parfois nécessaire de déterminer la chaleur dégagée entre des corps qui réagissent seulement en l'absence de l'eau, comme il arrive dans la formation de la poudre-coton, de la nitroglycérine; ou bien en présence d'une quantité d'eau limitée, comme il arrive dans la décomposition de l'acide cyanhydrique pur par l'acide chlorhydrique concentré, etc.

Dans ce cas, le calorimètre est rempli d'eau pure, dont les changements de température mesurent la chaleur dégagée par la réaction ; tandis que la réaction elle-même a lieu dans un petit récipient de platine complétement immergé au sein du calorimètre (*fig.* 5, p. 113).

Mais il n'est pas toujours possible de suivre cette marche, spécialement lorsque la réaction doit être exécutée en mélangeant, par petites portions successives, les matières réagissantes. Dans les cas de ce genre (*fig.* 6 de la p. 113), à défaut d'un vase immergé complétement, on emploie un petit cylindre de platine, de dimensions telles que les matières réagissantes soient placées au fond du vase, le niveau supérieur de celui-ci dépassant à peine celui de l'eau du calorimètre. Un léger bouchon ferme le cylindre ; il est percé de trous pour le passage des tubes convenables, ainsi que d'un petit thermomètre donnant les vingtièmes de degré, lequel peut servir en même temps d'agitateur.

Enfin si la réaction dégage des gaz ou des produits très-

volatils, on ne les laisse pas s'échapper directement dans l'atmosphère; mais on les oblige à traverser un système condensateur formé par des tubes recourbés ou par des serpentins aboutissant à une boîte de platine, dans laquelle les vapeurs se condensent, et les gaz cèdent leur chaleur à l'eau du calorimètre (la *fig.* 7 de la p. 113 représente l'un de ces appareils). J'ai employé souvent des serpentins beaucoup plus compliqués.

Dans ces circonstances, il convient de déterminer la marche du refroidissement ou du réchauffement, la chaleur ne passant pas instantanément du petit vase de platine au calorimètre. L'observation prouve qu'il n'est guère possible d'arriver à un équilibre complet dans un temps tolérable; mais on arrête l'expérience quand le petit thermomètre intérieur ne diffère plus que de 1 à 2 dixièmes de degré du gros thermomètre calorimétrique, et l'on tient compte de la différence, d'après la chaleur spécifique des matières contenues dans le petit vase de platine, chaleur spécifique qu'il suffit de connaître approximativement, parce que la masse correspondante est faible.

13. Pour compléter cette exposition, il ne reste plus qu'à signaler la *méthode* que j'ai employée *pour mesurer le réchauffement ou le refroidissement* de l'appareil, toutes les fois que les expériences ont duré plus d'une minute. Cette méthode repose, comme toujours, sur les mesures que l'on obtient en suivant la marche du thermomètre immergé dans le calorimètre, de minute en minute, pendant dix minutes environ avant l'expérience, le temps étant compté à l'aide d'un chronomètre. On poursuit ces lectures toutes les demi-minutes, ou même plus souvent, pendant l'expérience. Quand celle-ci est terminée, on poursuit encore les lectures pendant un quart d'heure, ou même davantage, dans certains cas particuliers.

Jusqu'ici rien de particulier, ces données suffisant aux calculs toutes les fois que la durée totale de l'expérience

ne surpasse pas quelques minutes, parce que les diverses hypothèses vraisemblables sur lesquelles ces calculs peuvent être fondés donnent toutes les mêmes corrections numériques dans ces conditions. Mais il en est autrement si l'expérience dure une demi-heure, une heure ou davantage, circonstance qu'il n'est pas toujours possible d'éviter. Dans ce cas, j'emploie la méthode suivante, que je crois nouvelle et plus rigoureuse que celles usitées jusqu'à présent.

La marche du thermomètre sera notée de minute en minute, pendant une période de dix minutes antérieure à l'expérience, puis pendant toute la durée de l'expérience, enfin pendant dix minutes après, ou même davantage ; en général, la température finale du calorimètre surpasse encore sa température initiale. Supposons, pour fixer les idées, que cet excès soit égal à 3 degrés. J'enlève alors une certaine portion de l'eau du calorimètre, un dixième, par exemple, et je la remplace aussitôt par un volume égal d'eau, prise à une température un peu moins élevée, et telle que l'excès de température de la masse totale contenue dans le calorimètre sur la température initiale ne soit plus que de 2 degrés. Je note alors de nouveau la marche du thermomètre de minute en minute, pendant dix minutes; puis j'enlève une autre portion de l'eau du calorimètre, que je remplace par de l'eau plus froide, de façon à n'avoir plus qu'un excès de $1\frac{1}{2}$ degré sur la température initiale. Je note encore la marche du thermomètre pendant dix minutes. Cela fait, je ramène par le même artifice l'excès de température du calorimètre à 1 degré; et je répète les observations. En procédant ainsi, on obtient dans l'espace de 30 à 40 minutes toutes les données nécessaires pour tracer une courbe qui donne les pertes réelles de chaleur faites pendant le cours de l'expérience, à chacun des moments de celle-ci; et l'on peut faire la correction du refroidissement par une méthode de calcul indépendante des hypothèses ordinaires et, à mon avis, plus rigoureuse qu'aucune autre.

La température de l'enceinte d'eau doit être notée simultanément; mais il suffit de le faire à des intervalles plus éloignés, car elle varie très-lentement, en raison de la grande masse de l'eau contenue dans cette enceinte et de la couverture de feutre dont elle est revêtue (*voir* p. 139). La connaissance de cette température sert uniquement de contrôle, car elle ne joue aucun rôle dans le calcul des corrections, tel qu'il sera exposé plus loin.

Troisième Partie. — CALCULS.

1. Le cas le plus général et le plus simple dans mes recherches est celui d'une expérience pendant laquelle le maximum thermométrique a été atteint dans un espace de temps moindre qu'une minute après le mélange le volume, du liquide s'élevant à un demi-litre au moins, et le calorimètre étant protégé par le système d'enceintes que j'ai décrit. Je rappellerai encore que les liquides et corps expérimentés doivent être placés dans la chambre des expériences depuis assez longtemps pour que leur température ne diffère pas de plus d'un dixième de degré de celle des autres liquides et de l'enceinte d'eau.

Dans ces conditions, les nombres observés ne comportent aucune correction due au refroidissement, pourvu que la variation positive ou négative, survenue dans le calorimètre, ne surpasse pas 2 à 3 degrés. — En opérant sur un litre ou sur deux de liquide, l'absence de correction est même assurée pour un temps beaucoup plus long, et pour une variation de température plus grande.

2. Voici le type des calculs dans un cas de cette nature :

Chaleur dégagée dans la neutralisation de l'acide tartrique par la soude.

Soude : 2 litres contiennent $31^{gr},0$ ($NaO = 1$ équivalent).

Acide tartrique : 4 litres contiennent 150 grammes ($C^8H^6O^{12} = 1$ double équivalent, sature $2NaO$).

Ces deux liqueurs sont équivalentes à volumes égaux.

Premier essai. — On verse 300 centimètres cubes de soude dans le calorimètre GC; $t = 20°,48$.

On mesure 300 centimètres cubes d'acide tartrique dans la fiole; $t = 21°,48$.

La différence des températures a été choisie à dessein plus forte dans cet exemple que dans les expériences ordinaires, afin de montrer que l'influence des causes d'erreurs, même exagérées, est négligeable.

On verse l'acide dans le calorimètre; $t = 24°,105$.

Le maximum est atteint en dix secondes, et il subsiste sans variation pendant plus d'une minute.

Deuxième essai. — On verse 300 centimètres cubes de soude dans le calorimètre; $t = 20°,47$;

300 centimètres cubes d'acide tartrique dans la fiole; $t = 21°,55$.

Après mélange; $t = 24°,13$.

Calcul de la température moyenne avant le mélange. — Masses destinées à réagir : soude, acide tartrique, calorimètre et son thermomètre.

(1) La densité de la solution de soude est de 1,023, et sa chaleur spécifique 0,970, d'après les Tables données par M. Thomsen (*Annales de Poggendorff*, CXLII, 368; 1871). 1 litre absorbera donc $0^{Cal},992$, lorsque la température changera d'un degré, ce qui fait, pour 300 centimètres cubes, 297,6 calories, ou plutôt 298 (en tenant compte de la perte de poids, $0^{gr},4$, du liquide dans l'air, le jaugeage des fioles ayant été fait dans ces conditions).

Le nombre 298 représente donc la soude réduite en eau.

(2) Le calorimètre de platine GC pèse $72^{gr},05$ dans cet essai et vaut en eau $2^{gr},3$.

(3) Les thermomètres n°s 3240 et 3242, qui ont dû être placés ensemble dans le calorimètre à cause de l'intervalle thermométrique franchi, valent en eau $3^{gr},3$ (portion immergée).

La masse du calorimètre et des corps inclus valait donc, au début de l'expérience, $303^{gr},6$, et se trouvait à la température de $20^\circ,48$ dans le premier essai.

(4) D'autre part, la densité de la solution d'acide tartrique ($37^{gr},5 = 1$ litre) est 1,017, et sa chaleur spécifique 0,977. Un litre absorbera donc $0^{Cal},993$ lorsque la température changera d'un degré : ce qui fait, pour 300 centimètres cubes, 297,9 calories (ou plutôt 298,3, en tenant compte de la perte de poids dans l'air). Ce chiffre exprime la masse de la solution tartrique réduite en eau, masse qui se trouvait à la température de $21^\circ,48$ dans le premier essai.

Pour évaluer la température moyenne, il suffit de multiplier chacune des températures $20^\circ,48$ et $21^\circ,48$ par la masse correspondante, et de diviser la somme des produits par la somme des masses :

$$\frac{303,6 \times 20,48 + 298,3 \times 21,48}{601,9}$$

$$= 20,48 + (21,48 - 20,48)\frac{298,3}{601,9}$$

$$= 20^\circ,48 + 0^\circ,495 = 20^\circ,975.$$

Calcul de la variation de température. — Après le mélange, la température est devenue $24^\circ,105$.

La variation de température est donc égale à $+ 3^\circ,13$, dans le premier essai.

Dans le second essai, on a de même :

Température moyenne au début :

$$\frac{303,6 \times 20,47 + 298,3 \times 21,55}{601,9}$$

$$= 20,47 + (1,08)\frac{298,3}{601,9} = 21^\circ,005.$$

Après mélange : $24^\circ,13$.

Variation de température : $+3°,125$.

Les deux essais sont donc parfaitement concordants.

Nous adopterons la moyenne : $+3°,1275$.

Calcul de la chaleur dégagée. — Pour calculer la chaleur dégagée, il faut savoir la chaleur spécifique de la solution de tartrate de soude. Elle a été trouvée égale à 0,98.

La quantité de chaleur dégagée est donc :

$$(300,4 \times 1,023 + 300,4 \times 1,017)0,98 \times 3,1275$$
$$+ 5,6 \times 3,1275 = 1893.0.$$

Soit, pour $31^{gr},0$ NaO,

$$1893 \times \frac{20}{3} = 12,620.$$

2. Tel est le calcul rigoureux ; mais ce calcul peut être simplifié toutes les fois qu'il s'agit de solutions aussi étendues que celles de l'expérience précédente.

Remarquons d'abord que la température moyenne du système initial peut être calculée beaucoup plus simplement, en multipliant la différence des températures des deux thermomètres (21,48-20,48) par le rapport $\frac{300}{600 + 5,6}$, c'est-à-dire en admettant que 1 centimètre cube de liqueur vaut 1 gramme d'eau calorimétriquement. On obtient ainsi le même produit 0,495, et par conséquent la même température moyenne $20°,975$.

Ce procédé de calcul est applicable en toute rigueur à toutes les liqueurs un peu étendues, parce que la chaleur spécifique des deux dissolutions diffère très-peu, et il l'est d'autant plus sûrement que la différence des deux températures est moindre. J'ai choisi à dessein un exemple dans lequel l'écart s'élève à $1°,00$; mais j'ai presque toujours eu soin de rendre cet écart beaucoup plus faible. Une différence de 1 pour 100 entre les chaleurs spécifiques des deux

liqueurs n'influe que sur le deux centième de la température moyenne : l'influence est encore bien moindre quand on admet, comme ci-dessus, que 1 centimètre cube de liquide équivaut à 1 gramme d'eau.

A fortiori le calcul est-il praticable sans erreur sensible dans les cas où les deux masses que l'on mélange sont inégales, la température moyenne s'écartant d'autant moins de celle de la plus grande masse que l'autre masse est plus faible. Sous ces conditions, la température moyenne pourra donc être évaluée indépendamment de la connaissance des densités et des chaleurs spécifiques, sans erreur appréciable.

3. Examinons si l'on peut négliger aussi ces données dans le calcul de la chaleur dégagée. Presque tous les savants qui se sont occupés de thermochimie se bornent en effet à admettre que la chaleur spécifique des dissolutions étendues est égale à l'unité. En opérant ainsi dans le calcul ci-dessus, on augmenterait le résultat d'un cinquantième, la chaleur spécifique réelle étant 0,98; ce qui est une erreur beaucoup plus grande que celle des mesures calorimétriques. En effet la différence thermométrique 3°,1275 est mesurée à un deux centième de degré près, c'est-à-dire à un six centième de sa valeur absolue. Cependant, s'il s'agissait de différences thermiques inférieures à 0°,25, comme il arrive souvent lorsqu'on mélange deux solutions salines, il serait inutile de tenir compte des chaleurs spécifiques, toutes les fois que la dissolution finale renfermerait moins de 2 pour 100 de sel; mais pour des liqueurs plus concentrées il convient de ne pas les négliger.

J'ai trouvé que l'on obtient des résultats plus avantageux en remplaçant, comme plus haut, les mesures de poids par des mesures de volume, et en regardant *le centimètre cube des liqueurs primitives comme équivalent de 1 gramme d'eau calorimétriquement*. En effet, le centimètre cube présente un poids supérieur à 1 gramme pour

toutes les solutions salines, tandis que la chaleur spécifique de ces solutions est toujours inférieure à l'unité. Le produit des deux nombres l'un par l'autre est donc plus voisin de l'unité que le chiffre qui représente la chaleur spécifique, ce qui fait une première compensation dans ce mode de procéder ; il en existe même une autre, plus cachée, mais qui s'ajoute en général à la première, comme il sera dit bientôt (p. 167). Aussi ces compensations suffisent-elles presque toujours pour les liqueurs étendues.

Dans l'exemple ci-dessus, on trouve en effet, en calculant d'après le procédé indiqué et sans faire aucune correction,

$$(600 + 5,6)\,3,1275 = 1893,0;$$

c'est exactement le chiffre fourni par un calcul rigoureux. Si cette coïncidence tout à fait exacte est fortuite, il n'en est pas de même de son caractère très-approximatif.

4. Montrons par des chiffres dans quelles limites la compensation annoncée se vérifie en général pour les solutions salines étendues.

1° Soit la formation d'un sel obtenu par l'union d'un acide et d'une base en dissolution, la formation du chlorure de sodium par exemple. La solution

$$HCl + 100\,H^2O^2$$

occupe à 18 degrés $1818^{cc},5$; tandis que la solution

$$NaHO^2 + 100\,H^2O^2$$

occupe à 18 degrés $1795^{cc},9$. J'emprunte ces deux nombres à M. Thomsen. La somme de ces deux volumes, soit 3614,4, exprime dans ma manière de calculer le nombre de calories nécessaire pour élever d'un degré la solution de chlorure de sodium formé

$$(NaCl + 201\,H^2O^2),$$

qui résulte de l'action réciproque des deux liqueurs.

Or cette quantité (dite *chaleur moléculaire de la dissolution*) a été trouvée, par les expériences de M. Thomsen, égale à 3596. La différence entre le nombre calculé et le nombre réel est égale à 18 sur 3600 ou un deux centième. J'ajouterai que cette différence se rapporte précisément à des liqueurs très-voisines de la concentration de celle que j'ai coutume d'employer (1 équivalent d'acide = 2 litres). Si l'on avait supposé la chaleur spécifique des liqueurs égale à 1, comme on le fait d'ordinaire, l'erreur serait d'un cinquantième.

2° Faisons réagir des liqueurs plus concentrées, telles que les solutions $HCl + 50 H^2O^2$ et $NaHO^2 + 50 H^2O^2$; ces solutions occupent en tout 1815 centimètres cubes avant la réaction; or la chaleur moléculaire de $NaCl + 101 H^2O^2$, soit 1806, est moindre d'un deux centième.

3° Même pour les solutions fort concentrées, telles que $HCl + 25 H^2O^2$ et $NaHO^2 + 25 H^2O^2$, l'écart entre le nombre approximatif, déduit des rapports de volume, et le nombre rigoureux, n'est que d'un centième; tandis que le calcul exécuté d'après l'hypothèse d'une chaleur spécifique = 1 donnerait lieu à une erreur d'un quinzième.

4° Soient encore les solutions $SO^3 + 25 H^2O^2$ et $NaHO^2 + 25 H^2O^2$; elles occupent en tout 908 centimètres cubes, tandis que la chaleur moléculaire de $SO^4Na + 51 HO^2$ est 911. L'écart est d'un trois centième, et il serait moindre encore pour des liqueurs plus diluées.

5° De même, les solutions $AzO^6H + 100 H^2O^2$ et $NaHO^2 + 100 H^2O^2$ occupent 3625 centimètres cubes, avant la réaction, tandis que la chaleur moléculaire de $AzO^6Na + 201 H^2O^2$ est égale à 3611; l'écart est donc d'un deux cent cinquantième seulement.

Pour l'azotate de potasse de même concentration, l'écart est d'un centième; tandis que l'hypothèse d'une chaleur spécifique = 1 donne lieu à une erreur égale au trentième.

Les limites d'erreur de ce mode de calculer sont en général les mêmes que les précédentes pour tous les sels de potasse où de soude. Elles ne surpassent guère, dans la plupart des cas, les incertitudes relatives à la détermination des chaleurs spécifiques.

Pour les sels ammoniacaux seuls, les écarts sont un peu plus grands, sans dépasser pourtant un soixante-dixième dans nos essais; ce qui arrive par exemple pour les liqueurs renfermant 1 équivalent d'acide chlorhydrique dans deux litres. Dans tous les cas, l'erreur produite par cette manière de calculer est moindre que celle qui répond au calcul ordinaire (chaleur spécifique $=1$).

Le procédé de calcul abrégé que je viens de signaler est, on le voit, beaucoup plus approché de la vérité que celui qui consiste à supposer les chaleurs spécifiques des dissolutions égales à l'unité; il ne surpasse guère, je le répète, pour les solutions diluées au degré où elles sont employées dans nos expériences, les erreurs que l'on peut commettre dans la détermination des chaleurs spécifiques elles-mêmes. J'ai employé ce procédé de calcul toutes les fois que les chaleurs spécifiques n'étaient pas connues, ou que les écarts ont été constatés négligeables, comme il arrive pour les sels de potasse et de soude étendus. Les sels ammoniacaux seuls exigent, dans la plupart des cas, un calcul plus rigoureux. Même alors, un calcul complet fondé sur les chaleurs spécifiques n'est indispensable que si la concentration des liqueurs est supérieure à un demi-équivalent par litre, ou si les variations thermiques surpassent un demi-degré.

5. Deux circonstances concourent à rendre avantageux le procédé de calcul qui vient d'être exposé : l'une résulte, comme il a été dit, de ce que, la densité des liqueurs étant supérieure à l'unité pour toutes les solutions salines et leur chaleur spécifique moindre que l'unité, la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer 1 centimètre cube se

rapproche de l'unité. L'autre circonstance est due à ce que la chaleur spécifique d'une dissolution saline est en général plus grande que la somme des chaleurs spécifiques de l'acide et de la base composants (*voir* THOMSEN, *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 376), circonstance qui tend encore à rapprocher de l'unité la chaleur absorbée par 1 centimètre cube. Par exemple, en s'élevant d'un degré, la solution $HCl + 100 H^2O^2$ absorbe 1770^{Cal}.

La solution $NaHO^2 + 100 H^2O^2$ absorbe 1781 calories.

La somme 3551 est inférieure aux 3596 calories, qui sont réellement absorbées par $NaCl + 201 H^2O^2$, solution résultante. Cette circonstance se présente en général pour les sels de potasse et de soude.

6. Dans le cas où l'on dissout un gaz, un liquide ou un solide dans l'eau, la température moyenne du système initial se calcule d'après les chaleurs spécifiques du sel, du gaz ou du liquide, lesquelles sont connues pour la plupart des corps. Quand elles n'ont pas été déterminées par des expériences, elles peuvent être calculées en général avec une approximation suffisante, à l'aide des lois théoriques des chaleurs spécifiques, lois bien connues des physiciens ; ou bien encore par les analogies, lesquelles n'amènent pas d'erreur appréciable, toutes les fois que le poids du corps dissous est une très-petite fraction du poids de l'eau.

Quant au calcul de la chaleur dégagée, il exige la connaissance de la chaleur spécifique de la dissolution. Je rappellerai ici que cette chaleur spécifique, pour les dissolutions étendues des sels et même des acides minéraux, aussi bien que pour la potasse et pour la soude, est toujours inférieure à celle de l'eau qui dissout le sel, ou l'acide minéral, ou la base. C'est pourquoi, lorsque la chaleur spécifique n'est pas connue, on commet en général une erreur moindre en la regardant comme égale à celle de l'eau dissolvante et en négligeant le corps additionnel (dont le poids est supposé peu considérable), qu'en calculant la

chaleur spécifique de la dissolution d'après la somme de celles de l'eau et du corps dissous. Par exemple :

3600^{gr} d'eau + $80^{gr} SO^3$ exigent après leur mélange : 3595^{Cal}, valeur très-voisine de 3600, pour être élevés de 1°.

3600^{gr} d'eau	+	$63^{gr},0$ AzO^6H	exigent	3597^{Cal}
» »	+	36,5 HCl	»	3561
» »	+	40,0 $NaHO^2$	»	3578
» »	+	58,5 NaCl	»	3578
» »	+	74,6 KCl	»	3565
» »	+	53,5 AzH^4Cl	»	3588

J'ai cru utile de donner ces chiffres, empruntés à M. Thomsen, parce qu'ils montrent dans quelles limites les procédés de calcul abrégé peuvent être appliqués aux recherches de thermochimie, toutes les fois que l'on n'a pas recours au calcul rigoureux fondé par la connaissance complète des chaleurs spécifiques.

7. Venons aux corrections qu'il est nécessaire d'appliquer dans certains cas aux expériences. La première de ces corrections est relative à la portion de la tige du thermomètre qui n'est pas immergée dans le liquide. Cette correction est presque toujours négligeable, comme on va le voir. Soit n le nombre des divisions du thermomètre (supposé divisé en degrés) occupées par la portion de colonne mercurielle qui se trouve en dehors du calorimètre ;

Soit t la température ambiante, que nous supposerons égale à la température initiale du calorimètre, pour simplifier ;

Soit T la température finale du calorimètre ;

La correction relative à la portion de tige non immergée est, comme on sait, représentée très-sensiblement par la formule $\frac{n(T-t)}{6500}$.

Or $T-t$ ne surpasse jamais 4 degrés, valeur extrême dans nos expériences. En outre l'échelle de mes thermomètres Baudin comprend 10 degrés environ; n ne sau-

rait donc surpasser 6 unités; la correction est donc au maximum égale à $\frac{24}{6500} = \frac{1}{270}$ de degré, c'est-à-dire qu'elle n'atteint jamais le deux centième de degré, valeur qui est la limite d'exactitude des mesures fournies par l'instrument. Sauf dans des cas extrêmes assez rares, ou bien lorsqu'on emploie deux thermomètres comprenant des intervalles consécutifs, la colonne de l'un se trouvant complétement immergée, et celle de l'autre presque complétement extérieure, sauf ces cas, dis-je, la correction est négligeable pour les thermomètres Baudin.

Pour les thermomètres Fastré, à échelle arbitraire, l'échelle embrasse 30 degrés; la correction peut donc s'élever à $\frac{4 \times 26}{6500} = \frac{1}{65}$ de degré au maximum.

8. Une correction plus importante est celle du refroidissement ou du réchauffement des appareils. Cette correction, avec quelque soin qu'elle soit faite, laisse toujours des doutes dans l'esprit de l'observateur, à cause de la complexité des données dont elle dépend. Aussi tous mes efforts ont-ils tendu à la supprimer. J'y ai réussi dans la plupart des cas, par l'emploi des enceintes d'eau et des calorimètres de platine de grande dimension.

L'enceinte d'eau est fort importante parce qu'elle protége le calorimètre contre les influences ambiantes, dues au voisinage de l'observateur et à diverses autres causes. Ce qui le prouve, c'est que l'eau contenue dans cette enceinte, protégée par son enveloppe de feutre, varie dans sa température avec une grande lenteur, pourvu que la chambre dans laquelle on exécute les essais calorimétriques ait une exposition convenable. Citons quelques nombres, pour préciser les idées :

Dans une série d'expériences faites sur le chlorure de cyanogène, l'enceinte offrait une température initiale de........ 19°,86
Au bout de 33 minutes (fin de la 1re expérience) . 19°,94

Au bout de 41 minutes	(début de la 2e expérience).	19°,98	}
» 80 »	(fin de la 2e expérience)....	20°,12	}
» 123 »	(début de la 3e expérience).	20°,22	}
» 163 »	(fin de la 3e expérience)....	20°,28	}

Dans une expérience sur le soufre insoluble, j'ai trouvé :

Température initiale de l'enceinte.	18°,65
Après 4 minutes d'expérimentation	18°,66
» 27 »	18°,71
» 42 »	18°,74
» 64 »	18°,76

On voit par ces chiffres combien l'influence exercée par l'enceinte sur le calorimètre doit être régulière. On voit aussi combien est faible l'influence exercée par le voisinage de l'opérateur sur l'enceinte elle-même. Je rappellerai encore les expériences de contrôle exposées p. 139.

8*a*. Les dimensions du calorimètre sont tout à fait capitales, au point de vue de la correction du refroidissement. Plus le vase est grand, plus le refroidissement est lent, car le refroidissement dépend surtout de la surface du calorimètre, laquelle croît moins vite que sa capacité. Dans une série d'expériences faites avec des calorimètres de platine jaugeant 50 centimètres cubes, 150 centimètres cubes, 300 centimètres cubes, 600 centimètres cubes, 1 litre, enfin $2^{\text{lit}}50^{\text{centil}}$, j'ai reconnu que le calorimètre gagne ou perd toujours quelque chose en une minute, tant que ses dimensions ne surpassent pas 300 centimètres cubes. Aux dimensions de 600 centimètres cubes, j'ai vu soudain la correction de refroidissement s'évanouir, c'est-à-dire devenir inférieure à un deux centième de degré par minute, toutes les fois que l'excès de température du calorimètre sur l'enceinte ne dépasse pas 2 degrés. Il en est ainsi que le calorimètre soit fermé, ou qu'il soit ouvert à sa partie supérieure, pourvu que l'on ne rencontre pas à la fois ces deux circonstances défavo-

rables : une température ambiante supérieure à 25 degrés, et un état hygrométrique très- éloigné de la saturation.

Citons quelques expériences pour justifier les assertions précédentes :

(1) Le 6 octobre 1871, le calorimètre GC étant rempli avec 600 centimètres cubes d'une solution saline, et la surface supérieure étant découverte, l'instrument possédait une température initiale égale à. . . . . 15°,27

Après 5 minutes. . . . . 15°,26

Perte par minute : 0°,002.

La température de l'enceinte d'eau était égale à 15°,20

Le refroidissement est dû ici à l'évaporation ; on voit qu'il n'est pas appréciable dans l'espace d'une minute.

(2) Le 7 octobre 1871, mêmes conditions.

Température initiale. . . . . 15°,365

Après 17 minutes. . . . . 15°,34

Perte par minute : 0°,0015.

La température de l'enceinte d'eau était égale, au début de l'expérience, à. . . . . 15°,34

Après 19 minutes. . . . . 15°,37

On remarquera que la marche de la température de l'enceinte d'eau est inverse de celle du calorimètre, ce qui met bien en évidence l'influence de l'évaporation. Du reste, les chiffres ci-dessus montrent que la température du calorimètre ne comportait aucune correction qui fût appréciable au bout d'une minute.

(3) Le 3 juillet 1872, même calorimètre rempli avec 500 centimètres cubes d'eau pure.

Température initiale. . . . . 22°,96

Après 5 minutes. . . . . 22°,94

Perte par minute : 0°,004.

L'enceinte possédait une température de 20°,23, c'est-à-dire inférieure de près de 3 degrés à celle du calorimètre. Malgré un

si grand écart, le refroidissement du calorimètre pendant une minute était négligeable. En cinq minutes il s'élevait seulement à 0,02, chiffre qui représente les influences concourantes de l'évaporation et du rayonnement.

(4) Le 12 juillet 1872. Eau : 500 centimètres cubes.
Température.................... 22°,02.

On fait réagir sur cette eau un certain poids d'acide sulfurique anhydre. La température s'élève en un quart de minute à 24°,66.

Deux minutes après, la même température est observée, c'est-à-dire que la correction est nulle.

La température de l'enceinte était 22°,20.

20 janvier 1872. On mélange 300 centimètres cubes d'une solution d'azotate d'argent avec 300 centimètres cubes d'une solution de sulfure de sodium, la température moyenne du système initial étant de 15°,105 et celle de l'enceinte 14°,90.

(5) Voici une autre expérience, laquelle montre combien le refroidissement est lent, même avec un excès de 7 degrés.

En une minute, le maximum est atteint.....	22°,62
Après 2 minutes..........................	22°,60
» 4 »	22°,57
» 6 »	22°,53

La perte moyenne est 0°,015 par minute ; le maximum 22°,62 peut être regardé comme trop bas de la moitié de cette quantité (en supposant l'ascension de la température uniforme depuis 15°,105) ; ce qui fait une correction de 0°,0075 sur 7°,515, soit le millième de la valeur totale.

Les pertes sont bien plus lentes encore lorsqu'on opère avec le calorimètre de 1 litre et surtout avec le calorimètre de 2 litres et demi.

(6) Citons encore une expérience, que je choisirai à dessein parce qu'elle a été faite dans des conditions peu favorables. La pièce destinée aux essais a été chauffée par un poêle, lequel a déterminé un échauffement inégal des

objets contenus dans la pièce; par suite, l'air possède une température supérieure à celle de l'enceinte d'eau, et celle-ci l'emporte sur celle des flacons pleins d'eau, plus éloignés du poêle (octobre 1872).

Température d'un thermomètre placé sur la table.	17°,60
Température de l'enceinte d'eau.............	16°,92

500 centimètres cubes d'eau pris dans un flacon éloigné sont versés dans le calorimètre. La température de cette eau est alors trouvée égale à 15°,16.

J'ai suivi la marche de son réchauffement; le calorimètre était ouvert et j'agitais de temps en temps le thermomètre avec la main :

Température initiale.................	15°,16
Après 3 minutes....................	15°,17
» 7 »	15°,18
» 10 »	15°,195
» 21 »	15°,215
» 26 »	15°,225

Le réchauffement était donc seulement de 0°,01 en trois minutes, au début, soit 0,003 par minute; c'est-à-dire qu'une expérience de courte durée, faite dans ces conditions très-défavorables, n'aurait entraîné aucune correction.

Mais ce réchauffement même suit une marche décroissante : c'est là un fait très-digne d'attention. Au bout de dix minutes, le réchauffement n'était plus que de 0°,002 par minute, bien que les excès de température de l'enceinte et du milieu ambiant sur le calorimètre fussent restés à peu près les mêmes.

Cette circonstance s'explique, je crois, parce que le calorimètre s'est d'abord réchauffé, en empruntant de la chaleur à la couche d'air qui l'entourait ainsi qu'à la première enceinte de plaqué d'argent, lesquelles ont tendu à se mettre en équilibre avec le calorimètre; elles ont à leur tour

emprunté de la chaleur à la seconde couche d'air interposée entre les deux enceintes, ainsi qu'à l'enceinte d'eau. Les températures suivent donc une marche croissante, depuis le calorimètre jusqu'à l'enceinte d'eau, tandis qu'au début les deux enceintes avaient la même température. Comme la couche d'air la plus voisine et la première enceinte exercent l'action réchauffante la plus immédiate sur le calorimètre, les faits ci-dessus sont faciles à comprendre.

Il résulte de ces observations, comme de l'ensemble de mes recherches, que l'on peut supprimer complétement la correction du refroidissement dans les expériences de courte durée, à la condition d'employer un calorimètre de platine d'une capacité supérieure à un demi-litre et convenablement protégé par une enceinte d'eau. Il est d'ailleurs presque indifférent d'opérer avec un vase fermé ou avec un vase découvert. C'est là un résultat capital sur lequel je ne saurais trop insister, car il donne aux expériences une facilité et une sécurité singulières.

9. Toutefois, il subsiste encore plus d'une expérience dans laquelle on est obligé de prolonger plus longtemps les expériences, et où l'on retrouve par conséquent la correction du refroidissement; mais, même dans ces cas, elle est beaucoup plus petite en opérant comme je le fais que par les procédés ordinaires. C'est pourquoi il convient de dire la marche que je suis pour observer et corriger le refroidissement, quand il n'est pas possible de faire autrement.

Deux cas peuvent se présenter : on opère avec le calorimètre ouvert, ou avec le calorimètre fermé.

Dans le premier cas, qui est le plus commode pour la disposition des appareils, le refroidissement dépend à la fois de l'évaporation superficielle et de l'excès de température du calorimètre sur l'enceinte. L'influence exercée par l'excès de température est trop connue des physiciens pour y insister; mais il paraît utile de manifester par des

chiffres les effets de l'évaporation et leur degré de grandeur. Par exemple :

(7) L'enceinte étant à 21°,64, le calorimètre ouvert et contenant 600 grammes d'une solution saline présentait :

Température initiale................	21°,64
Après 9 minutes..	21°,58
Refroidissement par minute	0°,007

(8) L'enceinte étant à 21°,54, le calorimètre offrait :

Température initiale................	21°,51
Après 14 minutes..	21°,38
Refroidissement par minute..........	0°,009

Ces deux expériences, aussi bien que l'expérience (2), citée à la page 171, montrent que le refroidissement peut avoir lieu quand l'enceinte est à une température identique, ou même un peu supérieure à celle du calorimètre.

Un tel refroidissement ne dépend évidemment pas de l'excès de température de l'enceinte, mais de l'évaporation. Ajoutons que, dans les expériences (7) et (8), il est beaucoup plus rapide que dans les expériences précédemment citées et même dans l'expérience (4), où l'excès était cependant de 2 degrés. Les expériences (7) et (8) offrent d'ailleurs des refroidissements exceptionnels entre tous ceux que j'ai observés et attribuables à l'état hygrométrique de l'air. Elles ont été choisies à dessein et parmi les essais faits dans un jour très-sec, afin d'exagérer le phénomène dont je voulais étudier l'influence.

Le refroidissement dû à l'évaporation peut être atténué en couvrant le calorimètre ; précaution qu'il convient de prendre dans toute expérience un peu longue.

Toutefois je ne pense pas que cet effet puisse être complétement évité, à moins d'opérer dans un vase parfaitement clos, tel qu'une fiole de verre bouchée, condition qui rend

l'agitation difficile. En effet, les agitateurs dont la tige est mue du dehors, quelle qu'en soit la disposition, entraînent dans leur mouvement une couche d'eau qui s'évapore au dehors et refroidit leur surface. Ce n'est pas tout : même avec un vase tout à fait clos, l'influence de l'état hygrométrique de l'air se fait encore sentir, à cause de la petite quantité d'eau qui se trouve toujours condensée à la surface extérieure des calorimètres.

En résumé, lorsqu'on opère dans des calorimètres ouverts ou incomplétement fermés, ce qui est la condition dans laquelle se placent en général les physiciens et les chimistes, les effets de l'évaporation se font toujours sentir; mais ils prennent une part inégale au refroidissement, suivant la température de l'air et son état hygrométrique.

En été, surtout quand la température atteint ou dépasse 25 degrés, le refroidissement dans un calorimètre ouvert dépend principalement de l'évaporation. Or celle-ci est réglée par le rapport entre l'état hygrométrique de l'air et la tension maxima de la vapeur d'eau, rapport qui varie très-peu lorsque la température du liquide change seulement de 2 à 3 degrés. La nature et la vitesse des courants d'air autour de l'appareil jouent également un rôle important, quoiqu'il soit impossible de le définir avec précision.

Vers 15 degrés, au contraire, et au-dessous, l'observation montre que l'évaporation joue un rôle très-restreint dans le refroidissement : celui-ci dépend alors principalement des excès de température du calorimètre sur ses enceintes.

L'influence de l'état hygrométrique de l'air se fait sentir d'une façon plus grave encore dans les expériences, toutes les fois que la température du calorimètre, au lieu d'être supérieure à la température ambiante, est ou devient inférieure de 3 à 4 degrés à celle de l'air, pendant le cours des expériences; en effet, il arrive alors que la vapeur d'eau

atmosphérique se condense à la surface de l'instrument : ces effets de condensation, ou les effets inverses, peuvent d'ailleurs prendre une valeur sensible dans tous les cas, quoique à un moindre degré. La présence accidentelle de quelques gouttes d'eau dans l'intervalle des enceintes, en saturant d'humidité l'air qui s'y trouve, augmente beaucoup l'influence de ces causes d'erreur : il faut donc l'éviter très-soigneusement, surtout quand il y a refroidissement du calorimètre.

10. En raison de ces diverses circonstances, le système classique de compensations de Rumford, lequel consiste à commencer l'expérience avec un calorimètre amené à posséder une température qui soit inférieure à la température ambiante d'une quantité égale à celle dont il doit s'élever au-dessus à la fin de l'expérience, ce système, dis-je, si élégant en principe, est presque toujours illusoire dans la pratique.

Il est illusoire même dans le cas où les réchauffements successifs qui ont lieu dans la première moitié de l'expérience se produisent précisément dans le même temps que les refroidissements de la seconde : circonstance d'ailleurs fort difficile à réaliser et que l'on ne peut jamais être assuré d'avoir obtenue. En effet, d'une part l'influence de l'évaporation ne change pas de signe lorsqu'on passe de la première moitié de l'expérience à la seconde; et d'autre part, les excès de température des couches d'air contiguës et des surfaces des enceintes rayonnantes sur la surface extérieure du calorimètre sont variables et mal connus pendant la durée des expériences, alors même que l'on aurait déterminé exactement la température ambiante et celle de l'enceinte au début et à la fin des essais. L'expérience (6) manifeste les variations dues à cette inévitable influence des enceintes et des couches d'air contiguës; or les variations dues à l'évaporation, ainsi qu'au réchauffement

des couches d'air contiguës et des parois des enceintes, introduisent entre les deux périodes de l'expérience une dissymétrie inévitable et qui rend illusoire, je le répète, le système des compensations.

En général, la marche du refroidissement d'un calorimètre, surtout celle d'un calorimètre qui n'est pas absolument clos, ne peut pas être représentée par une formule dépendant uniquement de l'excès de température du calorimètre sur celle de l'enceinte, ni même par aucune formule analytique simple; elle doit être mesurée empiriquement dans chaque cas particulier. Voici comment je procède à ces calculs, dans les cas où ils ne peuvent être évités.

11. On suit la marche du thermomètre avant, pendant et après toute la durée de l'expérience (p. 157). Au bout de dix minutes, on abaisse la température du calorimètre d'un demi-degré, en substituant un peu d'eau froide à un volume égal du liquide échauffé; on suit le refroidissement correspondant à la nouvelle température, et l'on répète cette opération de demi-degré en demi-degré jusqu'au voisinage de la température initiale. On conclut de ces observations une courbe du refroidissement empirique, qui représente la déperdition de chaleur, dans des conditions aussi semblables que possible à celles de l'expérience antérieure. Il est facile de calculer à l'aide de cette courbe la déperdition qui a dû avoir lieu pendant chaque minute de ladite expérience pour toutes les températures observées.

La correction, ainsi calculée, me semble devoir être regardée comme incontestable, ou au moins comme plus approchée qu'aucune autre, toutes les fois qu'il ne s'est pas écoulé un temps assez long pour modifier les conditions atmosphériques. En effet, cette correction est indépendante de toute hypothèse, même de celles qui subsistent dans la méthode de M. Regnault et de Pfaundler, l'une des meilleures que l'on ait proposées jusqu'ici.

La méthode précédente, que je désignerai sous le nom

de *méthode empirique*, est applicable à tous les cas, quelle que soit la durée de l'expérience, pourvu que l'on ait soin de reproduire aussitôt après et en sens inverse les excès de température traversés successivement par l'instrument, dans des circonstances atmosphériques identiques à celles de l'expérience. Cette condition est la seule nécessaire pour que la méthode puisse être appliquée sans aucune hypothèse. Il est rare d'ailleurs qu'il faille employer cette méthode avec toute sa rigueur, c'est-à-dire en traçant la courbe des refroidissements pour tout l'intervalle des températures parcouru par l'instrument, à l'aide d'observations consécutives à la réaction et faites de demi-degré en demi-degré. Dans la plupart des cas, la correction est tellement petite qu'on peut la simplifier, comme le montreront les expériences citées plus bas.

12. Si l'on avait négligé de faire les observations indispensables pour tracer la courbe, c'est-à-dire si l'on s'était borné à suivre la marche du refroidissement avant, pendant et après la réaction, sans prolonger les lectures au delà de quelques minutes, ce qui est le procédé le plus communément suivi, on ne pourrait plus procéder avec la même sécurité, et il faudrait faire des hypothèses, afin de calculer par interpolation ce que le refroidissement aurait dû être pour les températures intermédiaires. On peut adopter, par exemple, la marche de calcul signalée par M. Pfaundler, d'après M. Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI, p. 260), ou tout autre calcul analogue; mais ces calculs sont plus incertains que la méthode empirique proposée ci-dessus.

En tout cas, il convient de rejeter les expériences où la correction du refroidissement acquiert une valeur notable : j'indiquerai les valeurs relatives à chaque expérience dans le cours de mes Mémoires.

13. Voici le type des calculs, dans deux conditions différentes :

(9) Le calorimètre contient 900 centimètres cubes d'eau, renfermant de la potasse ($5^{gr},56$), sur laquelle on vient de faire agir du chlorure de cyanogène ($2^{gr},137$), et dans laquelle on se propose de verser de l'acide chlorhydrique.

Température de l'enceinte (pour mémoire)..	21°,73
Température du liquide................	23,45

Marche du refroidissement avant l'expérience :

Après 2 minutes..........	23,43
» 4 »	23,405

On introduit 100 centimètres cubes d'une solution d'acide chlorhydrique étendu ($48^{gr},37 = 1$ litre), et l'on mélange vivement les liqueurs : l'opération dure $1\frac{1}{2}$ minute

	Température.
On observe alors..................	24°,18
Après 2 minutes..	24,30
» 3 »	24,42
» 4 »	24,47
» 6 »	24,56
» 8 »	24,61
» 10 »	24,61
» 12 »	24,61

L'expérience est regardée comme terminée, le maximum se trouvant atteint.

Marche du refroidissement après le maximum :

1 minute.........................	24°,605
8 »	24,55
14 »	24,505
24 »	24,36
27 »	24,33

Température de l'enceinte (pour mémoire), 21°,37.

L'expérience peut être partagée en trois périodes :

1° *Période du maximum.* — La température maxima 24°,61 répond à un refroidissement

de 0,06 en 8 minutes
de 0,25 en 24 »
de 0,28 en 28 »

soit 0,01 par minute, correction que l'on peut appliquer sans erreur sensible aux 10 $\frac{1}{2}$ minutes qui ont précédé le maximum, attendu que le même intervalle de température a été parcouru en sens inverse dans l'expérience de contrôle. Cela fait : 0°,105.

2° *Période consécutive.* — Le refroidissement pendant les huit premières minutes qui ont suivi le maximum a été un peu plus faible que la moyenne : 0,06 au lieu de 0,08 ; et cela bien que l'excès de température fût plus grand. Cette circonstance tient évidemment à ce que la réaction n'était pas tout à fait achevée au moment du maximum. Elle entraîne une nouvelle correction égale à peu près à 0,08 — 0,06 soit 0°,02.

3° *Période antérieure.* — Reste la période de 1 $\frac{1}{2}$ minute, au début de l'expérience, pendant laquelle la température s'est élevée de 23°,405 à 24°,18. Pour en tenir compte, il suffit de remarquer que, avant l'expérience, la température du calorimètre étant 23°,45, le refroidissement a été trouvé de 0,045 en 4 minutes ; valeur que l'on peut regarder comme identique avec le refroidissement observé à la fin de l'expérience, ce qui fait, pour 1 $\frac{1}{2}$ minute : 0,015. En définitive, on voit que la même vitesse de refroidissement, c'est-à-dire la même correction, s'applique sensiblement aux 12 minutes écoulées pendant l'expérience.

La correction totale pour les trois périodes est donc

$$0,105 + 0,02 + 0,015 = 0°,14.$$

La variation de température observée étant

$$24,61 - 23,405 = 1^{\circ},205,$$

elle doit être augmentée de $0^{\circ},14$, soit un neuvième de sa valeur, ce qui fait en tout : $1^{\circ},345$.

(10) Voici une autre expérience, dans laquelle le calorimètre renferme 500 grammes d'eau pure. Au milieu de cette eau se trouve un petit cylindre de platine, immergé presque jusqu'aux bords, et contenant au fond de sa capacité 35 grammes d'acide nitrosulfurique.

Un thermomètre donne la température de l'eau..	$22^{\circ},27$
Un petit thermomètre donne celle de l'acide......	$22^{\circ},7$
Température de l'enceinte (pour mémoire)......	$22^{\circ},37$

On fait tomber dans l'acide 1 gramme d'eau, ce qui détermine un dégagement de chaleur. Voici la marche des deux thermomètres contenus dans le calorimètre :

	Eau.	Acide.
Après quelques secondes........	$22^{\circ},55$	$30^{\circ},4$
» 2 minutes..............	22,74	25,3
» 4 »	22,76	23,9
» 6 »	22,75	23,2

On arrête l'expérience. Le maximum ayant été atteint au bout de 4 minutes, on reconnaît que la marche du thermomètre contenu dans l'eau pendant les 2 minutes suivantes est représentée par une perte de $0^{\circ},01$ en 2 minutes ; ce qui fait une perte de 0,02 pour les 4 minutes employées à atteindre le maximum, correction qui s'applique à une différence de $22^{\circ},76 - 22^{\circ},27 = 0^{\circ},49$. En somme la variation de température aurait dû être au moment du maximum

$$0,49 + 0,02 = 0^{\circ},51.$$

Mais il faut aussi tenir compte de cette circonstance,

que les liquides contenus dans le petit cylindre de platine, liquides dont la masse relative est très-faible, offraient un excès de $1^\circ,10$ sur l'eau du calorimètre au moment du maximum. Or la masse totale de ces liquides, du cylindre et du petit thermomètre, vaut en eau $16^{gr},4$; tandis que la masse totale du calorimètre, de l'eau qu'il renferme et du gros thermomètre vaut 503,7. Il faudra donc ajouter à la température précédente la valeur $1,10 \times \frac{16,4}{503,7+16,4} = 0^\circ,034$; ce qui fait, en définitive, $0^\circ,544$ pour l'excès de température réel, et

$$0,544 \times 520,1 = 283$$

pour la quantité de chaleur dégagée.

Dans les expériences analogues, dont la durée ne surpasse pas quelques minutes, il arrive souvent que le refroidissement est nul pendant une durée égale à celle de l'expérience, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de correction; mais j'ai choisi les chiffres ci-dessus précisément comme types des corrections maxima que l'on est exposé à rencontrer.

14. Dans des calculs très-rigoureux, il conviendrait de tenir compte des variations de la chaleur spécifique de l'eau. Ces variations ne sont malheureusement pas bien connues. M. Regnault a donné les chiffres suivants (*Relation des expériences, etc.*, t. I, p. 748; 1847) :

A 0°	1,000
Entre 0 et 20	1,0005
Entre 0 et 40	1,0013

M. Jamin indique une formule qui conduirait à des décroissements plus rapides [1] : entre 0 et 20 degrés, par

---

[1] $$\frac{Q}{t} = 1 + \frac{0,0011}{2}t + \frac{(0,0011)^2}{3}t^2.$$

Q est la quantité totale de chaleur absorbée de zéro à t. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 663 et 715; 1870.)

exemple, on trouve 1,011; mais je suis porté à croire ce nombre trop fort, d'après les expériences de vérification faites par le simple mélange de deux masses d'eau à des températures inégales, expériences que j'ai citées à la page 145.

La correction due aux variations de la chaleur spécifique de l'eau sera moindre que la correction déduite des valeurs précédentes, si l'on admet que le même volume d'eau conserve la même chaleur spécifique aux températures des observations (*voir* les remarques de M. Regnault, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 664); ce qui est tout à fait conforme à ma manière d'opérer.

Quoi qu'il en soit, je n'ai fait aucune correction pour les variations de la chaleur spécifique de l'eau, ces variations étant en somme négligeables à côté des autres erreurs des expériences.

15. Je n'ai pas besoin de rappeler que la *pureté des corps* mis en expérience doit être rigoureusement vérifiée. Il convient souvent de les analyser avant et après l'expérience : je citerai divers exemples de ces vérifications.

16. Le *degré de certitude* de chaque expérience isolée dépend des poids employés. Étant donné un calorimètre qui renferme 500 à 600 grammes d'eau, et l'exactitude limite des mesures étant d'un deux centième de degré, chaque mesure isolée implique une erreur possible de $2^{cal},5$ à 3 calories (quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré un gramme d'eau).

Si cette mesure est rapportée à des liqueurs renfermant un équivalent du corps donné, dissous dans deux litres, ces liqueurs étant mêlées sous des volumes égaux et représentés par 300 centimètres cubes, l'erreur possible, rapportée à ce poids équivalent, sera comprise entre $2,5 \times \frac{20}{3}$ et $3 \times \frac{20}{3}$, c'est-à-dire égale à 20 calories environ pour chaque observation isolée. La comparaison de deux

séries d'expériences comportera donc une erreur possible égale à ± 40 calories, au maximum.

Dans le cas des liqueurs plus diluées, le nombre expérimental a la même exactitude absolue; mais il faut le multiplier par un coefficient plus fort lorsqu'on veut le rapporter aux équivalents; l'exactitude relative diminue donc avec la dilution.

En général j'exprimerai les résultats de mes expériences en les rapportant aux poids équivalents exprimés en grammes, et en prenant comme unité la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré 1 kilogramme d'eau soit 1000 *petites calories* ou 1 *grande calorie.*

16. Les expériences doivent être contrôlées, non-seulement en répétant chacune d'elles plusieurs fois, mais surtout en déterminant la valeur calorimétrique de chaque réaction par plusieurs séries de transformations distinctes, liées entre elles par des équations du premier degré. Il est facile de concevoir une multitude de vérifications de cette espèce; j'en fournirai de nombreux exemples.

En résumé, j'opère dans des calorimètres de platine, dont le principal renferme 600 centimètres cubes de liquide. Le calorimètre est placé dans une enceinte plaquée d'argent, et celle-ci dans une enceinte d'eau concentrique, contenue dans un vase de fer-blanc, revêtu lui-même de feutre à l'extérieur.

Je mesure la température à l'aide d'un thermomètre soigneusement étudié, indiquant le deux centième de degré dans un intervalle de 10 à 15 degrés; le nombre de ces thermomètres indispensable aux expériences est de quatre, auxquels il faut joindre un étalon comprenant l'intervalle entre zéro et 100 degrés, lequel fixe la valeur du degré.

L'achat des appareils indispensables représente une dépense de 300 à 400 francs, laquelle ne surpasse pas celle d'un appareil de Physique ordinaire.

Les liquides sur lesquels j'opère sont pesés ou jaugés à l'aide de fioles soigneusement vérifiées par des pesées; ils renferment d'ordinaire 1 équivalent (en grammes) pour 2 litres. Ils sont préparés en grandes masses (4 à 16 litres), et placés plusieurs jours à l'avance dans la pièce où se font les expériences, les uns auprès des autres, de façon à être amenés à des températures presque identiques.

En opérant dans ces conditions, les expériences peuvent être exécutées rapidement et avec la précision maxima que comporte la calorimétrie. La réalisation en est d'ailleurs très-simple et les calculs consécutifs faciles. Enfin je rappellerai qu'il n'y a pas de correction du refroidissement dans les cas ordinaires, circonstance qui simplifie tout et augmente singulièrement l'exactitude.

SUR LA NITRIFICATION DE LA TERRE VÉGÉTALE;

Par M. BOUSSINGAULT.

Dans un Mémoire communiqué à l'Académie, il y a quelques années, je me suis attaché à faire ressortir l'analogie que présente un sol arable fumé, amendé, ameubli par la charrue, avec une nitrière. Dans les deux cas, on rencontre des matières minérales associées à des détritus organiques.

Les nitrières de l'Algérie, si bien étudiées par le colonel Chabrier, sont des décombres de villages abandonnés, des grottes où, pendant l'hiver, les troupeaux trouvent un abri. Ces matériaux salpêtrés offrent tous ce caractère de renfermer des parcelles d'humus, provenant de substances végétales, de substances animales altérées ou en voie d'altération.

Sous l'équateur, l'importante nitrière de Tacunga, dont

j'ai suivi les travaux pendant la guerre de l'indépendance, est une terre dérivant de la désagrégation de roches trachytiques, très-riche en composés humiques, ayant par sa teneur, en principes azotés, en phosphates, en sels calcaires et alcalins, la constitution et la fertilité du terreau.

En Espagne, dans de nombreuses localités, particulièrement dans les environs de Saragosse, on voit des sols, assez féconds pour ne pas exiger de fumier, produisant, à la volonté du cultivateur, soit du salpêtre, soit d'abondantes moissons de froment.

Dans la vallée du Gange, le salpêtre de *houssage*, effleuri à la surface d'un limon déposé périodiquement par le fleuve, est ramassé à côté de riches cultures de tabac, d'indigo, de maïs.

Sans doute, l'association d'éléments minéraux et organiques n'est pas la condition unique de la formation des nitrates; les inépuisables gisements de nitrate de soude au Pérou, comparables, par leur masse, à des gisements de sel marin, ont une tout autre origine. Enfin l'océan aérien est en réalité une immense nitrière, en ce sens que, toutes les fois qu'un éclair apparaît dans son sein, il y a formation de nitrate, de nitrite d'ammoniaque. Cette union directe de l'azote gazeux avec l'oxygène et l'un des éléments de l'eau est un phénomène considérable de la Physique du globe, sur lequel j'ai souvent insisté; néanmoins, je crois devoir reproduire ici les arguments par lesquels j'ai cherché à en démontrer la permanence.

En effet, sans tenir compte de ce qui se passe en dehors des tropiques, en se bornant à considérer la zone terrestre équatoriale, on arrive à cette conclusion que, pendant l'année entière, tous les jours, à tous les instants, l'atmosphère est incessamment sillonnée par des déflagrations électriques, à ce point qu'un observateur placé sous l'équateur, s'il était doué d'un organe assez délicat, y entendrait continuellement le bruit du tonnerre. C'est que, pour un

lieu situé dans la région intertropicale, la saison des orages dépend de la position que le Soleil occupe dans l'écliptique; elle se manifeste deux fois par an, alors que l'astre est dans la proximité du zénith, c'est-à-dire lorsque la déclinaison du Soleil est égale à la latitude et de même dénomination.

C'est donc un phénomène électrique qui donne naissance aux composés nitrés, à l'ammoniaque que l'on trouve dans la pluie, dans la neige, dans la grêle, dans les brouillards, composés éminemment fertilisants amenés sur la terre par ces météores aqueux.

J'ajouterai que pendant la combustion de certains corps dans l'air il y a formation d'acide nitrique.

Dans la terre végétale, dans les matériaux d'une nitrière artificielle, tout tend à faire présumer que l'acide nitrique est surtout développé aux dépens de l'azote des substances organiques. Les salpêtriers ont d'ailleurs reconnu, depuis longtemps, que le sang, l'urine, les détritus des animaux favorisent singulièrement la production du nitre. C'est sur cette donnée pratique que les anciens chimistes basèrent leur opinion sur l'utilité des matières animales introduites dans une nitrière, opinion adoptée par Lavoisier, et que, plus tard, Gay-Lussac défendit, lorsqu'elle fut attaquée en invoquant des observations inexactes ou tout au moins incomplètes, lorsque l'on voulut nier l'efficacité des substances azotées comme agents nitrifiants, en attribuant à la porosité seule la puissance de créer l'acide nitrique par la condensation des principes constituants de l'atmosphère.

La terre, à tous les degrés de fertilité, depuis le terreau jusqu'à la terre de bruyère, exposée à l'air après avoir été humectée se nitrifie si elle renferme un élément calcaire ou alcalin; des expériences précises l'ont établi. Néanmoins, de ce que tout sol cultivable contient de l'azote combiné, il ne s'ensuit pas nécessairement que l'azote gazeux de l'atmosphère ne puisse concourir, dans une certaine mesure, à la production des nitrates, et c'est pour rechercher si ce

concours a lieu que j'ai entrepris les expériences que je vais décrire.

Dans la terre végétale, le salpêtre apparaît d'abord en quantités assez notables; puis bientôt la nitrification se ralentit, comme s'il fallait que l'exposition à l'air soit prolongée pour que les composés humiques deviennent aptes à se nitrifier. On en jugera par une observation, faite avec de la terre d'un potager, prise après une pluie persistante, afin qu'elle ne renfermât que fort peu de nitrates.

Cette terre séchée pesait 10 kilogrammes. Après l'avoir humectée, on en façonna un prisme que l'on plaça à l'air. Tous les quinze jours on fit un dosage.

	Dans 10 kilogrammes de terre; nitrates exprimés en nitrate de potasse.
	gr
5 août, mise en expérience...........	0,096
17 août..........................	0,628
2 septembre......................	1,800
17 septembre.....................	2,160
2 octobre........................	2,060

A partir du 2 octobre, la formation des nitrates est devenue très-lente, mais elle ne s'est pas arrêtée.

Pour décider si l'azote atmosphérique était intervenu dans l'apparition des nitrates, il aurait fallu connaître rigoureusement combien il en entrait dans les 10 kilogrammes de terre au commencement et à la fin de l'observation; or, pour qui est familier avec les procédés de l'analyse, cela n'était pas possible.

Des dosages faits nécessairement sur peu de matière, sur 20 grammes par exemple, soit sur 60 ou 80 grammes, en exécutant trois ou quatre opérations successives, n'auraient pas donné une garantie suffisante d'exactitude, puisque, en concluant de l'azote dosé l'azote appartenant aux 10 kilogrammes de terre végétale, l'erreur d'analyse serait multipliée par 167, par 125. Il y a plus, en sup-

posant que l'on parvînt à éliminer cette source d'erreurs, et que l'on constatât une légère acquisition d'azote par la terre salpêtrée, on ne serait pas encore suffisamment autorisé à admettre définitivement l'intervention de l'azote de l'air, par cette raison que l'azote trouvé en excès pourrait provenir des composés nitrés de l'ammoniaque, des poussières apportées par l'atmosphère, composés qui contribuent probablement à l'amélioration d'un sol laissé en jachère.

Pour résoudre la question que l'on avait en vue, il fallait éliminer, ou tout au moins atténuer les deux causes d'erreurs que je viens de signaler, opérer sur une quantité de terre assez limitée, dont le poids ne différerait pas considérablement de celui de la même terre que l'on soumettrait à l'analyse ; enfermer la terre à nitrifier dans de l'air confiné, à l'abri, par conséquent, des matières dont l'atmosphère libre est ordinairement le véhicule.

Dispositif des expériences.

La terre végétale, pesée sèche, mélangée avec trois fois son poids de sable quartzeux lavé et calciné, humectée avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque, était introduite dans un ballon de verre ayant à peu près une capacité de 100 litres. L'eau avait été ajoutée en quantité bien inférieure à celle qu'il aurait fallu pour porter le mélange au maximum d'imbibition, précaution indispensable, parce que, non-seulement un sol trop humide n'est pas nitrifiable, mais aussi parce que les nitrates préexistants disparaissent quand l'eau d'humectation dépasse une certaine limite, ainsi que je l'ai reconnu dans des recherches sur le chaulage [1].

Le sable avait été employé pour rendre la terre plus perméable.

---

[1] BOUSSINGAULT, *Agronomie*, t. III, p. 174-176; 2e édition.

Dans un des appareils, de la cellulose fut incorporée au mélange pour savoir si, par la combustion lente d'une plus forte proportion de carbone que celle appartenant à la terre, on favoriserait l'oxydation de l'azote.

Les ballons renfermant les mélanges à nitrifier, clos avec des bouchons en caoutchouc, ont été déposés dans un cellier.

L'*azote*, avant et après la nitrification, a été dosé par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre; la présence de nitrates dans la terre ne permettait pas de le doser par la chaux sodée : ce procédé eût donné les résultats les plus erronés. Toutes les fois qu'une terre contient de l'acide nitrique, la perte en azote occasionnée par l'emploi de la chaux sodée est très-forte, elle dépasse souvent la moitié du poids de l'azote contenu, de sorte que l'analyse indiquerait moins d'azote dans la terre nitrifiée que dans la même terre prise avant la nitrification, bien que, en réalité, les deux échantillons en continssent des quantités égales.

Le *carbone* des substances organiques, de l'humus, a été pesé à l'état d'acide carbonique obtenu en chauffant la terre au rouge dans un courant de gaz oxygène.

L'*acide nitrique* a été déterminé en faisant usage d'une teinture normale d'indigo ([1]).

La nitrification s'accomplit toujours avec une extrême lenteur. Dans l'observation rapportée précédemment, en six semaines, il y a eu $0^{gr},2$ de nitrates formés dans 1 kilogramme de terre végétale; mais ce n'était pas là tout ce que cette terre pouvait produire : une année après, de la même terre, recueillie dans un endroit abrité contre la pluie, on retira 2 à 3 grammes de salpêtre par kilogramme.

Dans les nitrières, la nitrification ne marche pas plus rapidement, bien que des dispositions soient prises pour

([1]) Boussingault, *Agronomie*, t. II, p. 244; 2e édition.

la favoriser, entre autres celle de remuer la masse à la pelle tous les cinq ou six mois avant le lessivage des terres.

Les expériences, telles qu'elles étaient instituées, ne permettaient pas d'agiter à certains intervalles les mélanges enfermés dans les ballons ; pour suppléer à l'agitation, on se décida à laisser la terre à nitrifier en contact avec l'air confiné pendant un temps considérable. Le contact dura onze ans. Les appareils, fermés en 1860, furent ouverts en 1871.

La terre végétale employée dans les expériences avait été séchée à l'air et passée au crible : sa couleur, d'un brun clair, devenait brun foncé par l'addition de l'eau. C'était une terre légère, riche en humus, d'une constitution homogène.

Dosage de l'azote dans la terre sèche.

I.	Terre.	5^{gr}	Azote à zéro.	Pression. $0^{m},76$	$19^{cc},0$.	En poids.	$0^{gr},02388$ (¹)
II.	» .	5	»	»	18,57	» .	0,02334 (²)
		10					0,04722

Rapportant à 100 grammes de terre

Azote.	$0^{gr},4722$
Acide nitrique.	0,0029 = Azote, $0^{gr},00075$ (³)
Carbone de l'humus.	3,663 (⁴)

(¹) Gaz, $20^{cc},0$; températ. $9^{o},5$; températ. de l'eau, $10^{o},5$; P. $747^{mm},1$; traces de bioxyde d'azote.

	Gaz.	Température.	Température de l'eau.	Pression.	Gaz réduit.
(²)	$19^{cc},5$	$8^{o},0$	$8^{o},0$	$754^{mm},6$	$18^{cc},81$
après traitement par le sulfate de fer					
	$18^{cc},9$	$5^{o},5$	$5^{o},5$	$751^{mm},8$	$18^{cc},33$
				AzO^2 disparu.	$0^{cc},48$

$$\frac{0^{cc},48}{2} = 0^{cc},24 + 18^{cc},33 = 18^{cc},57.$$

(³) Dosage par la teinture d'indigo.

(⁴) $2^{gr},04$ de terre brûlés dans un courant de gaz oxygène, acide carbonique obtenu $0^{gr},274$ = carbone $0^{gr},07473$.

Dans la même terre, on avait trouvé pour 100 grammes :

	gr
Chaux......	1,000
Magnésie........................	0,050
Potasse.........................	0,010
Ammoniaque toute formée..	0,020

On a, pour 100 grammes de terre mise à nitrifier :

	gr
Azote total (1).................	0,4722
Acide nitrique..................	0,0029
Ammoniaque......................	0,0200
Carbone.........................	3,6630
Chaux...........................	1,0000
Magnésie........................	0,0500
Potasse (2).....................	0,0100

Première expérience. — Dans un ballon de 100 litres de capacité, on a introduit, le 1er août 1860, un mélange de :

Terre végétale....................	100gr
Sable quartzeux.	300
Humecté avec eau..................	56
	456

Au fond du ballon, la matière était disposée en un cône de 5 à 6 centimètres de hauteur. Au moment de la fermeture :

Température de l'air................	25°
Hauteur barométrique...............	0m,74

L'appareil a été ouvert le 3 août 1871. Le mélange possédait à un faible degré l'odeur particulière à la terre humide ; sa couleur était d'un brun foncé ; sa consistance assez forte pour que l'on fût obligé d'employer une baguette

(1) Comprenant l'azote de l'acide nitrique et de l'ammoniaque.

(2) A l'état de silicate ou de carbonate. La terre contenait une notable proportion d'acide phosphorique ; on n'a fait figurer ici que les substances pouvant intervenir dans la nitrification.

pour le désagréger. Sur les parois du vase, vers le haut, on apercevait des gouttelettes d'eau qu'il n'a pas été possible de recueillir.

Le mélange retiré du ballon a pesé.	440^{gr}
Lors de l'introduction, en 1860, il pesait. . . .	456
Différence.	16

Cette différence doit être, en partie, attribuée à l'eau adhérente au verre.

Dosages exécutés sur le mélange.

Azote :

				Pression.		En poids.
		gr		m	cc	gr
I.	Mélange humide.	20	Gaz à zéro.	0,76	16,9	0,02124 (1)
II.	»	20	»	»	15,8	0,01986 (2)
		40				0,04110

Dans 100 grammes du mélange, dosé :

	gr
Azote.	0,10275
Acide nitrique.	0,14040
Carbone de l'humus, etc.	0,69700 (3)

	Gaz.	Température.	Température de l'eau.	Pression.	Gaz réduit.
(1)	$19^{cc},0$	$7^{o},5$	$6^{o},0$	$743^{mm},55$	$18^{cc},09$
Après traitement par le sulfate de fer :					
	$16^{cc},8$	$10^{o},0$	$10^{o},0$	$742^{mm},14$	$15^{cc},82$
				AzO² disparu.	$2^{cc},27$

$$\frac{2^{cc},27}{2} = 1^{cc},13 + 15^{cc},82 = 16^{cc},9.$$

	Gaz.	Température.	Température de l'eau.	Pression.	Gaz réduit.
(2)	$20^{cc},2$	$6^{o},0$	$8^{o},0$	$752^{mm},8$	$19^{cc},59$
Après traitement par le sulfate de fer :					
	$12^{cc},55$	$6^{o},7$	$7^{o},0$	$744^{mm},9$	$12^{cc},01$
				AzO² disparu.	$7^{cc},58$

$$\frac{7^{cc},58}{2} = 3^{cc},79 + 12^{cc},01 = 15^{cc},75.$$

(3) 10 grammes de terre brûlés dans un courant de gaz oxygène; acide carbonique $0^{gr},2555$ = carbone $0^{gr},0697$.

Résumé des dosages.

Dans 100 grammes du mélange de terre et de sable pesant 440 grammes :

	gr		gr
I. Azote..	0,10620	Acide nitrique..	0,14040
II.	0,09930	Carbone.......	0,69700
Moyenne..	0,10275		

Deuxième expérience. — Le 1er août 1860; capacité du ballon, 100 litres (1), introduit :

Terre végétale........................	100gr
Sable quartzeux......................	300
Cellulose..............................	5
Humecté avec eau...................	56
	461

Ballon fermé à la température de.....	25°
Hauteur barométrique.............	0m,74

L'appareil a été ouvert le 5 août 1871.

L'odeur constatée, l'aspect et la consistance du mélange étaient les mêmes que dans la première expérience.

De nombreuses gouttelettes d'eau se trouvaient sur la partie supérieure des parois du ballon.

Le mélange extrait a pesé..................	435gr
Lors de l'introduction, en 1860, il pesait....	461
Différence.......	26

Cette différence doit être attribuée, en partie, aux gouttelettes d'eau que l'on n'a pu enlever.

(1) Dans le jaugeage on n'a pas tenu compte des fractions de litre, le ballon employé dans cette expérience ne contenant pas tout à fait 100 litres.

I. Dosages exécutés sur le mélange.

			Pression.		En poids.
	gr		m	cc	gr
I. Mélange humide.	20	Gaz à zéro.	0,76	16,51	0,02075 [1]
II. » .	10	»	»	8,95	0,01125 [2]
	30				0,03200

Dans 100 grammes du mélange dosé :

	gr
Azote	0,10667
Acide nitrique	0,12920
Carbone de l'humus, etc.	0,77200 [3]

Discussion des erreurs possibles dans le dosage de l'azote.

Dans des opérations faites sans qu'on ait introduit de matière dans les tubes à combustion, l'expulsion de l'air était si complète que le balayage prolongé avec l'acide car-

---

	Gaz.	Tempé-rature.	Température de l'eau.	Pression.	Gaz réduit.
(1)	$18^{cc},5$	$10^{o},0$	$10^{o},0$	$743^{mm},4$	$17^{cc},46$
Après traitement par le sulfate de fer :					
	$16^{cc},5$	$10^{o},0$	$10^{o},0$	$743^{mm},8$	$15^{cc},57$
				AzO^3 disparu.	$1^{cc},89$

$$\frac{1^{cc},89}{2} = 0^{cc},945 + 15^{cc},57 = 16^{cc},51.$$

	Gaz.	Tempé-rature.	Température de l'eau.	Pression.	Gaz réduit.
(2)	$10^{cc},0$	$11^{o},0$	$11^{o},0$	$750^{mm},8$	$9^{cc},50$
Après traitement par le sulfate de fer :					
	$8^{cc},7$	$7^{o},5$	$8^{o},0$	$754^{mm},1$	$8^{cc},40$
				AzO^2 disparu.	$1^{cc},10$

$$\frac{1^{cc},1}{2} = 0^{cc},55 + 8^{cc},40 = 8^{cc},95.$$

(3) 10 grammes de terre, brûlés dans un courant de gaz oxygène; acide carbonique $0^{gr},283$ = carbone $0^{gr},0772$.

bonique dégagé du bicarbonate de potasse pur n'a pas fourni plus de $\frac{2}{10}$ à $\frac{3}{10}$ de centimètre cube de gaz non absorbable par la potasse.

En comparant l'azote obtenu par deux dosages exécutés sur une même quantité de matière, on a constaté les différences que voici :

	gr
Terre végétale non mélangée................	0,00054
Terre mélangée au sable, première expérience. .	0,00138
Terre mélangée au sable, deuxième expérience..	0,00130

	gr		gr		gr
Terre végétale analysée........	10	erreur possible sur	100	de terre...	0,0054
1re *expérience*, terre analysée..	40	»	440	» ...	0,0152
2e *expérience*, terre analysée...	30	»	435	» ...	0,0188

Les différences trouvées dans les dosages de la terre mêlée au sable sont notablement plus fortes que pour la terre végétale seule; cela tient très-probablement à ce que les mélanges, si intimes qu'ils soient, ne sont pas aussi homogènes.

Il m'a semblé qu'il convenait de comparer le poids de l'azote contenu dans la terre végétale avant et après la nitrification, sur les quantités réelles de matière soumise au dosage, afin de ne pas multiplier l'erreur des analyses. J'ai réuni cette comparaison dans un tableau.

Première expérience.

Terre retirée du ballon, en 1871. 440gr
Terre végétale sèche contenue.... 100 Azote 0gr,4722

		gr		gr
Dosage I.	Matière.....	20	Azote dosé..	0,02124
	Tenant terre.	4,5454	Azote initial.	0,02146
			Différence..	— 0,00022
Dosage II.	Matière.....	20	Azote dosé. .	0,01986
	Tenant terre.	4,5454	Azote initial.	0,02146
			Différence..	— 0,00160

Deuxième expérience.

Terre retirée du ballon en 1871 : 435 grammes.

Dosage I.	Matière....	20 gr	Azote dosé..	0,02075 gr
	Tenant terre.	4,5980	Azote initial.	0,02171
			Différence..	— 0,00096
Dosage II.	Matière.....	10 gr	Azote dosé..	0,01125 gr
	Tenant terre.	2,299	Azote initial.	0,01086
			Différence..	+ 0,00039

Sur quatre dosages, trois accuseraient, en moyenne, une perte d'azote de.........	0,00093 gr
L'autre indiquerait un gain de............	0,00039

Si l'on considérait comme fournis par une seule expérience les quatre résultats précédents, on aurait pour les 70 grammes de terre mélangée :

Avant la nitrification, azote........	0,0755 gr
Après la nitrification, azote.........	0,0731
Différence.......	0,0024

Examinons maintenant, en appliquant les moyennes, les changements survenus, non-seulement dans les proportions d'azote, mais aussi dans les proportions d'acide nitrique, de carbone, que la terre contenait lorsqu'elle a été placée, en 1860, dans une atmosphère confinée.

Rappelons d'abord ce que l'on a dosé dans 100 grammes de matière :

	Azote.	Acide nitrique.	Carbone.
	gr	gr	gr
Terre végétale non mélangée...	0,47220	0,0029	3,663
1re *expérience :* terre mélangée..	0,10275	0,1404	0,697
2e *expérience :* terre mélangée..	0,10667	0,1292	0,772

Première expérience (terre végétale, 100 gr., sable, 300 gr.).

	Azote total.	Acide nitrique.	Azote dans l'acide nitrique.	Carbone.	Acide AzO exprimé en nitrate de potasse.
	gr	gr	gr	gr	gr
En 1860	0,4722	0,0029	0,00075	3,663	0,005
En 1871, terre humide 440 gr.	0,4520	0,6178	0,16000	3,067	1,155
Différence	−0,0202	+0,6149	+0,15925	−0,596	+1,150

Deuxième expérience (terre végétale 100 gr., sable 300 gr., cellulose $5^{gr} = C\ 0^{gr},2.222$).

	Azote total.	Acide nitrique.	Azote dans l'acide nitrique.	Carbone.	Acide AzO^5 exprimé en nitrate de potasse.
	gr	gr	gr	gr	gr
En 1860	0,4722	0,0029	0,00075	5,885	0,005
En 1871, terre humide, 435 gr.	0,4640	0,5620	0,14570	3,358	1,051
Différence	−0,0082	−0,5591	+0,14495	−2,527	+1,046

Discussion.

Dans chacune de ces expériences, le 1er août 1860, l'air enfermé dans les ballons, ramené à la température de zéro et à la pression de $0^{gr},76$, occupait un volume de $85^{lit},9$ [1], pesant $111^{gr},13$, dans lesquels il entrait, en négligeant l'acide carbonique,

	gr
Oxygène	25,67
Azote.	85,46

Première expérience. — La perte totale en azote a été $0^{gr},020$, les $\frac{4}{100}$ de l'azote initial.

---

[1] En tenant compte du volume de la terre.

Il y a eu production de $0^{gr},615$ d'acide nitrique, dans lesquels il entrait :

	gr
Azote	0,159
Azote éliminé	0,020
Azote déplacé	0,179
L'azote initial étant	0,472
Azote resté dans la terre nitrifiée	0,293

Cet azote resté dans le sol appartenait à l'humus et autres matières organiques.

La perte en carbone s'est élevée à $0^{gr},596$, les $\frac{16}{100}$ de ce que la terre en contenait avant la nitrification.

A 100 de carbone brûlé par combustion lente répond une formation d'acide nitrique de 103,2.

Deuxième expérience. — L'introduction de 5 grammes de cellulose avait porté à $5^{gr},885$ le carbone du mélange de terre et de sable mis à nitrifier ([1]).

La perte totale en azote a été $0^{gr},008$, un peu moins de $\frac{2}{100}$ de l'azote initial.

Il y a eu une production de $0^{gr},559$ d'acide nitrique renfermant :

	gr
Azote	0,145
Azote éliminé	0,008
Azote déplacé	0,153
L'azote initial étant	0,472
Azote resté dans la terre nitrifiée	0,319

La perte en carbone a atteint $2^{gr},527$, les $\frac{43}{100}$ du carbone préexistant.

A 100 de carbone brûlé par combustion lente répond une formation d'acide nitrique de 22.

([1]) Admettant $\overset{gr}{2},222$ de carbone dans la cellulose,
3,663 de carbone apporté par 100 gr. de terre végétale.
5,885

Ainsi, contrairement à ma prévision, la combustion du carbone de la matière organique non azotée, de la cellulose ajoutée à la terre n'aurait pas favorisé la production de l'acide nitrique.

Il reste à examiner si l'oxygène de l'air confiné dans les appareils a suffi pour brûler et le carbone disparu et l'azote constituant de l'acide nitrique.

Prenant la deuxième expérience dans laquelle la terre avait reçu de la cellulose, on trouve que :

	Oxygène. gr
Les $2^{gr},527$ de carbone manquants ont pu former acide carbonique $9^{gr},26$, tenant.	6,74
Dans les 0,559 d'acide nitrique produit, il entrait. .	0,41
Pouvant avoir contribué à la combustion.	7,15
Dans l'air confiné, il y avait.	25,67
En 1871, dans l'atmosphère de l'appareil, il devait rester.	18,52

Dans la première expérience, la terre n'ayant pas reçu de cellulose :

	Oxygène gr
Le carbone disparu, $0^{gr},596$, a pu produire acide carbonique 1,59, tenant.	0,99
Dans les $0^{gr},615$ d'acide nitrique formé, il y avait.	0,43
Pouvant avoir contribué à la combustion.	1,42
Dans l'air introduit.	25,67
Restant.	24,25

On voit que, dans les appareils, l'atmosphère confinée était bien loin d'être épuisée en oxygène après être restée en contact avec la terre végétale pendant un temps considérable.

Troisième expérience. — On s'est proposé de rechercher quel serait le résultat de la nitrification de la terre végétale accomplie dans une atmosphère très-limitée, dont l'oxygène ne suffirait pas pour brûler la totalité de la matière organique.

De la terre du Liebfrauenberg, employée dans les deux premières expériences, et non mélangée à du sable, a été mise dans un flacon de 7 litres de capacité après avoir été humectée.

En 1860, introduit terre...............	100gr
Ajouté eau...........................	16
	116
En 1871, la terre retirée a pesé........	112,5
Différence.......	3,5

Cette terre humide était d'un brun foncé, émettant une faible odeur de moisi.

Dosages exécutés sur la terre végétale retirée en 1871.

Azote.

				Pression.		En poids.
		gr		m	cc	gr
I.	Terre humide.	3,4	Gaz à zéro.	0,76	11,6	0,01457 (1)
II.	» .	3,0	»	»	9,44	0,01186 (2)
III.	» .	4,0	»	»	12,33	0,01549 (3)
		10,4				0,04192

	Gaz.	Température.	Température de l'eau.	Pression.	Gaz réduit.
(1)	12cc,4	15°,0	15°,0	747mm,4	11cc,6
(2)	11cc,6	9°,0	10°,0	742mm,3	10cc,96
Après traitement par le sulfate de fer :					
	8cc,0	9°,1	10°,1	741mm,4	7cc,93
				AzO^2 disparu.	3cc,03

$$\frac{3^{cc},03}{2} = 1^{cc},51 + 7^{cc},93 = 9^{cc},44.$$

	Gaz.	Température.	Température de l'eau.	Pression.	Gaz réduit.
(3)	13cc,9	7°,8	7°,8	750mm,5	13cc,34
Après traitement par le sulfate de fer :					
	11cc,7	8°,1	8°,1	756mm,5	11cc,31
				AzO^2 disparu.	2cc,03

$$\frac{2^{cc},03}{2} = 1^{cc},015 + 11^{cc},31 = 12^{cc},33.$$

Dans 100 grammes de terre dosée :

Azote................	0,40308
Acide nitrique.........	0,2904 = Azote, 0gr,0752
Carbone de l'humus, etc.	2,8210 (¹)

Comparant, sur les quantités réelles de matière soumise au dosage, l'azote contenu avant et après la nitrification, on a, l'azote initial de 100 grammes de terre sèche introduite dans le flacon étant 0gr,4722 :

I.	Terre humide.	3,4 gr = terre sèche.	3,022 gr	tenant azote.	0,01427 gr
				Azote dosé.	0,01457
				Différence.	+0,00030
II.	Terre humide.	3,0 gr = terre sèche.	2,667 gr	tenant azote.	0,01259 gr
				Azote dosé.	0,01186
				Différence.	—0,00073
III.	Terre humide.	4,0 gr = terre sèche.	3,555 gr	tenant azote.	0,01679 gr
				Azote dosé.	0,01549
				Différence.	—0,00130

Sur 3 dosages, 2 ont donné, en moyenne, une perte d'azote de.. 0,00101 gr
» l'autre a donné, un gain.......................... 0,00030

En définitive 9gr,244 de terre végétale auraient donné :

Avant la nitrification, azote.........	0,04365 gr
Après la nitrification...............	0,04192
Différence........	— 0,00173

Appliquant la moyenne des dosages à la terre mise en expérience :

	Azote total.	Acide nitrique.	Azote dans l'acide nitrique.	Carbone.	Acide Az O⁵ exprimé en nitrate de potasse.
	gr	gr	gr	gr	gr
1860, 100 gr. terre sèche.....	0,4722	0,0029	0,00075	3,663	0,005
1871, terre humide, 112gr,5..	0,4534	0,3267	0,08461	3,174	0,611
Différence.............	—0,0188	+0,3238	+0,08386	—0,489	+0,606

(¹) 2gr,272 de terre brûlée ; acide carbonique 0gr, 235 = carbone 0gr,0641.

La perte en azote a été de $0^{gr},019$ près de $\frac{1}{100}$ de l'azote initial. Il y a eu formation d'acide nitrique, $0^{gr},324$, tenant :

	gr
Azote	0,084
Azote éliminé	0,019
Azote déplacé	0,103
L'azote initial étant	0,472
Azote resté dans les matières organiques.	0,369

La perte en carbone a atteint $0^{gr},489$, les $\frac{13}{100}$ de ce que la terre en renfermait avant la nitrification.

A 100 de carbone brûlé par combustion lente répond une production d'acide nitrique de 66.

Dans cette troisième expérience, le même poids de terre végétale a produit bien moins de salpêtre que dans la première et dans la deuxième, près de la moitié seulement. Une quatrième observation, faite aussi sur 100 grammes de terre, et exactement dans les mêmes conditions, a rendu $0^{gr},626$ de nitrate, exprimés en nitrate de potasse; cette coïncidence prouve que la diminution constatée ne provenait pas d'une circonstance accidentelle; dépendrait-elle de ce que la terre, n'ayant pas été mêlée à du sable, était moins accessible à l'air? Cela n'est pas impossible. Néanmoins je crois plus rationnel d'attribuer la différence à l'insuffisance de l'oxygène. Il est probable que la nitrification aura marché d'abord comme dans les appareils où la terre végétale était en relation avec un beaucoup plus grand volume d'air; puis elle se sera arrêtée quand la totalité de l'oxygène aura été consommée par les éléments combustibles. Le carbone manquant, $0^{gr},489$, a pu prendre $1^{gr},30$ d'oxygène pour constituer de l'acide carbonique; c'est à très-peu près ce que pouvait en contenir l'air du flacon où la terre végétale avait été placée.

Ici se présente une question : en 1871, la nitrification

était-elle achevée? La terre, mise dans les grands ballons, avait-elle rendu en salpêtre tout ce qu'elle pouvait rendre? S'il en a été ainsi, la production du nitre a pu cesser bien avant leur ouverture. La forte quantité de matière humique restée dans le mélange salpêtré ne saurait être invoquée contre cette opinion, puisqu'il est des sols riches en principes carbonés qui donnent peu ou point de nitrates, par exemple les terrains tourbeux; c'est que tous ces principes ne sont pas nitrifiables.

Je crois devoir mentionner une observation qui tendrait à faire croire que, dans l'intervalle compris entre le commencement et la fin des expériences, la terre avait perdu l'aptitude à la nitrification, à une époque qu'il serait d'ailleurs impossible de fixer. Ce qui restait du mélange terreux de la première expérience, après que l'on en eut prélevé les quantités nécessaires pour les dosages, fut renfermé dans un grand vase.

Le 14 juin 1872, dix mois après, on a trouvé :

	gr
Dans 15 grammes du mélange, acide nitrique...	0,018
En 1871, on en avait dosé, dans 15 grammes. .	0,021

Il n'y avait pas eu accroissement dans la proportion de nitrates.

Il est donc présumable que la nitrification avait été accomplie avant l'expiration des onze années pendant lesquelles la terre était restée confinée en vase clos.

La nitrification pourrait être arrêtée par insuffisance de bases salifiables. Il est évident qu'une terre végétale, alors même qu'elle serait pourvue d'humus nitrifiable, ne produirait pas de nitrates, du moins de nitrates alcalins et terreux, si la chaux, la magnésie, la potasse y manquaient, et que, dans le cas où ces bases ne s'y trouveraient qu'en proportion restreinte, la nitrification serait suspendue aussitôt après leur saturation. Tel n'était pas le cas pour la terre du

Liebfrauenberg ; on a vu, en effet, que, dans les 100 grammes de terre placés dans les ballons, il y avait :

	gr		gr		gr
Chaux...	1,00	pouvant fixer acide	1,93	= nitrate	2,93
Magnésie.	0,05	»	0,14	»	0,19
Potasse..	0,01	»	0,015	»	0,025
			2,085	= nitrate	3,145

Il se trouvait par conséquent dans la terre assez de bases pour saturer 2 grammes d'acide nitrique, trois ou quatre fois autant qu'il s'en est développé.

La proportion du salpêtre formé durant un aussi long séjour de la terre végétale dans une atmosphère confinée pourra paraître assez faible, $1^{gr},15$ de nitrate dans 100 grammes de terre, soit $11^{gr},5$ par kilogramme. C'est, après tout, autant et même plus que ce que contiennent les bonnes terres salpêtrées.

Suivant un rapport des anciens régisseurs des poudres, en France, les terres salpêtrées rendraient par kilogramme :

Dans quelques provinces..........	1,2	de nitre.
En Touraine....................	8,5	»
Terres de nitrières artificielles.......	10,0	»
Id. exceptionnellement	30,0	»
Terre d'une bergerie.............	8,4	»

Il résulte de ces recherches que, dans la nitrification de la terre végétale accomplie dans une atmosphère confinée que l'on ne renouvelle pas, dans de l'air stagnant, l'azote gazeux ne paraît pas contribuer à la formation de l'acide nitrique ; l'azote dosé, en 1871, dans la terre salpêtrée, ne pesait pas plus, ne pesait même pas tout à fait autant qu'en 1860. Dans la condition où on l'a observée, la nitrification aurait eu lieu aux dépens des substances organiques de l'humus, que l'on rencontre dans tous les sols fertiles.

SUR LA ROTATION SOUS L'INFLUENCE MAGNÉTIQUE DE LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE DANS LES GAZ RARÉFIÉS ET SUR L'ACTION MÉCANIQUE QUE PEUT EXERCER CETTE DÉCHARGE DANS SON MOUVEMENT DE ROTATION;

PAR MM. AUGUSTE DE LA RIVE ET ÉDOUARD SARASIN.

Communiqué à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, dans sa séance du 18 avril 1872.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons repris et complété les recherches de l'un de nous (M. A. de la Rive), sur l'influence que le magnétisme exerce sur la décharge électrique dans les gaz raréfiés ([2]).

Nous avons étudié dans ce premier travail l'influence du magnétisme sur la densité du gaz raréfié traversé par la décharge, l'action du magnétisme sur la conductibilité de ce gaz, soit quand la décharge a lieu perpendiculairement à l'axe de l'aimant, soit quand elle a lieu suivant cet axe, enfin l'action du magnétisme sur le jet électrique dans le cas où ce jet éprouve un mouvement de rotation autour du pôle de l'électro-aimant. Le but des recherches que nous avons entreprises récemment est l'étude plus approfondie de ce dernier cas, savoir celle des circonstances qui influent sur la rotation du jet et l'action que cette rotation peut exercer sur l'intensité même de la décharge quand elle traverse le gaz raréfié.

La rotation de la décharge électrique sous l'action de l'aimant a été observée pour la première fois en 1848, par

([1]) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, nouvelle période, 1871, t. XLI, p. 5.

([2]) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, nouvelle période, 1866, t. XXVII, p. 289.

M. de la Rive [1], qui opérait alors avec la décharge de la machine d'Armstrong, et qui donna cette expérience comme une preuve à l'appui de sa théorie électrique de l'aurore boréale. Il reprit ce sujet dans les recherches que nous avons rappelées plus haut, et reconnut les différentes formes qu'affecte le phénomène suivant qu'il s'accomplit dans un gaz sec ou dans un gaz saturé de vapeur d'eau, d'alcool ou d'éther. Le sujet, malgré cela, n'était guère qu'ébauché, comme il le dit lui-même à la fin de son Mémoire; c'est pour cela que nous avons désiré en faire l'objet d'une étude spéciale.

Nous avons cherché à déterminer comment la vitesse de rotation varie dans un même gaz avec la pression, et quel rôle la nature particulière du gaz joue dans la production de ce phénomène; nous avons cherché ensuite si la masse gazeuse participe au mouvement rotatoire du jet qui la traverse; nous avons reconnu et étudié la propriété que possède ce jet de pouvoir, dans ce mouvement de rotation, communiquer aux corps qu'il rencontre sur son trajet, aussi bien qu'aux molécules mêmes par lesquelles il se propage, une impulsion très-sensible; enfin nous avons fait un très-grand nombre d'expériences sur la diminution d'intensité que subit le courant par suite de ce mouvement de rotation et de l'impulsion mécanique qu'il exerce. Tel a été le plan général de notre travail. Nous allons passer maintenant au détail de nos expériences.

I. — *Influence qu'exercent sur la vitesse de rotation du jet le degré de raréfaction du gaz et sa nature.*

Pour étudier comment la vitesse de rotation du jet varie dans un même gaz avec son degré de raréfaction, toutes circonstances absolument égales d'ailleurs, nous avons

---

[1] *Archives des Sciences physiques et naturelles*, 1849, t. XII, p. 222.

employé deux bocaux cylindriques en verre parfaitement semblables, fermés à leurs extrémités par des plaques de laiton bien mastiquées et joignant hermétiquement. A ces plaques étaient fixées des électrodes dont l'une consistait en un anneau de laiton parallèle à la base du cylindre ayant 10 centimètres de diamètre et porté par deux tiges de laiton isolées, l'autre en une tige de laiton également isolée se terminant par une boule concentrique à l'anneau, la plaque de laiton inférieure était placée de manière à reposer sur une des extrémités du noyau en fer doux de l'électro-aimant dont elle n'était séparée que par une plaque mince, isolante, en verre ou en caoutchouc; l'autre plaque était munie d'un robinet à raccord auquel s'adaptait un tube de plomb qui reliait les deux bocaux entre eux et les faisait communiquer avec la pompe pneumatique et le manomètre. Ces deux bocaux étaient placés chacun sur l'un des pôles du gros électro-aimant, dont nous avons fait usage dans notre précédent travail et qui, pour les recherches qui nous occupent ici, était disposé en fer à cheval. Cet électro-aimant était mis en activité à l'aide d'une pile composée de 30 ou 40 couples de Bunsen.

Il ne suffisait pas de rendre l'action magnétique égale sur les deux bocaux : il fallait, en outre, que les décharges qui se produisaient dans l'un et l'autre bocal fussent toujours de même intensité; pour réaliser cette condition, nous faisions passer le même courant successivement à travers les deux vases. Le manomètre et la pompe pneumatique étaient les mêmes que ceux qui nous avaient déjà servi dans nos recherches antérieures.

L'expérience étant disposée comme nous venons de le voir, nous commencions par remplir les deux bocaux d'un même gaz à la même pression, 20 millimètres par exemple; nous faisions passer le courant, et nous aimantions. Le magnétisme n'étant pas absolument égal aux deux pôles de

l'aimant, la vitesse de rotation n'était pas tout d'abord la même dans les deux bocaux; mais nous arrivions à l'égaliser parfaitement en interposant entre l'aimant et le bocal, dans lequel la rotation était trop rapide, une, deux ou plusieurs plaques de verre mince qui, en éloignant le jet du pôle magnétique, diminuaient leur action réciproque et ramenaient cette vitesse à être la même que dans l'autre bocal.

Les deux vases étant désormais dans des conditions absolument identiques, nous maintenions dans l'un des deux la pression constante, tandis que nous faisions varier le degré de raréfaction dans l'autre, et nous comparions les nombres de tours décrits dans trente secondes sous l'influence du magnétisme, par l'un et l'autre jet. L'accroissement de pression dans l'un des bocaux augmentant la résistance totale du circuit, la vitesse de rotation en était un peu diminuée dans le vase à pression constante, mais elle diminuait beaucoup plus rapidement encore dans l'autre. Voici, du reste, quelques-uns des résultats que nous avons obtenus. Pour plus de clarté, nous désignerons les deux bocaux par A et B, la pression par p et le nombre de tours exécutés toujours dans trente secondes par n.

Air sec dans les deux bocaux.

	A		B	
	p	n	p	n
	mm		mm	
1re expérience...	13	105	13	105
	13	102	26	63
	13	96	39	54
2e expérience..	24	48	24	48
	24	51	19	60
	24	54	12	72
3e expérience...	18	72	18	72
	18	63	36	36

Acide carbonique dans les deux bocaux.

	A		B	
	p	n	p	n
	mm		mm	
1re expérience.....	30	30	15	50
2e expérience.....	30	36	15	63

Avec l'hydrogène, l'expérience présente une grande incertitude, parce que la rotation est trop peu continue et trop rapide; nous sommes cependant arrivés à obtenir quelques mesures approximatives, s'accordant entièrement avec les résultats indiqués ci-dessus.

Il résulte de ces expériences que *la vitesse de rotation du jet varie avec le degré de raréfaction du gaz, mais qu'elle diminue suivant un rapport moindre que celui dans lequel la pression augmente.*

Le même appareil nous a servi à étudier l'influence que la nature spéciale du gaz exerce sur la vitesse du mouvement de rotation du jet qui le traverse. Pour cela les deux bocaux étaient d'abord remplis d'air atmosphérique à la même pression, de façon qu'on pût vérifier de nouveau que l'action magnétique était exactement la même sur chacun d'eux; puis, fermant l'un des deux bocaux et le laissant plein d'air qu'on avait amené d'abord au degré de raréfaction auquel on voulait opérer, on introduisait un autre gaz, de l'acide carbonique par exemple, dans le second bocal. Après avoir plusieurs fois de suite enlevé puis réintroduit le gaz, et quand on le considérait comme suffisamment pur, on l'amenait exactement à la même pression qu'avait l'air dans l'autre bocal; ensuite, pour obtenir un équilibre parfait entre les gaz des deux bocaux, on les faisait communiquer ensemble un petit instant, après quoi on les fermait, puis on faisait passer le même courant successivement dans les deux, on aimantait et on comptait le

nombre de tours décrits dans le même temps par le jet, dans chacun des deux gaz différents.

Voici ce que nous avons obtenu dans deux expériences différentes faites avec l'air et l'acide carbonique :

	n	
p	Air.	Acide carbon.
28	58	46
20	80	66
15	100	74
20	40	30

Nous avons fait encore cette expérience sous une autre forme, qui consistait à faire varier le degré de raréfaction de l'un des gaz en maintenant la pression constante dans l'autre bocal jusqu'à ce qu'on obtînt la même vitesse de rotation dans les deux gaz différents. Nous avons trouvé, par exemple, que le jet faisait 60 tours en trente secondes, dans l'un comme dans l'autre gaz, lorsque l'air était à 28 millimètres et l'acide carbonique à 15 millimètres. Dans une autre expérience, nous avons observé que la vitesse de la rotation était presque la même dans les deux bocaux, soit 61 tours en 30 secondes dans l'un et 57 dans l'autre, lorsque l'air était à $33^{mm},50$ de pression et l'acide carbonique à 20 millimètres. Le rapport des deux pressions est 1,9 dans le premier cas et 1,65 dans le second; il est donc plus considérable que celui des densités de ces gaz.

Nous avons également soumis à l'expérience quelques autres gaz ou vapeurs tels que le protoxyde d'azote, le gaz oléfiant, la vapeur d'éther, etc. Les résultats qu'ont donnés ces corps se sont trouvés généralement d'accord avec ceux qu'on avait obtenus avec l'acide carbonique, mais la rapide décomposition de ces gaz sous l'action de la décharge rendait l'expérience difficile et souvent incertaine. La comparaison entre l'air sec et l'air saturé de différentes vapeurs

a confirmé les observations antérieures de M. de la Rive. Quant à l'hydrogène, le jet y tourne trop rapidement et irrégulièrement pour qu'on puisse faire l'expérience d'une manière satisfaisante.

Il résulte d'une manière générale de ces expériences que *la vitesse de rotation du jet électrique varie d'un gaz à l'autre dans un rapport inverse à peu près de celui des densités.*

II. — *Impulsion mécanique communiquée par le jet dans son mouvement de rotation à la masse gazeuse, dans laquelle il se déplace, et à tout corps qu'il rencontre sur son passage.*

Ayant constaté dans les expériences précédentes la résistance que le jet éprouve dans son mouvement de rotation par l'effet de la densité de la masse gazeuse au milieu de laquelle il se déplace, nous étions naturellement amenés à rechercher si cette rotation est accompagnée d'un mouvement des particules gazeuses, et s'il serait possible de rendre manifeste, d'une manière ou d'une autre, une impulsion qui serait imprimée par le jet tournant au gaz lui-même ou à tel autre corps suffisamment léger placé sur son trajet.

Pour mettre en évidence cette impulsion, que nous supposions devoir exister de la part du jet, nous fîmes une première expérience préliminaire qui consista à disposer un petit pendule très-léger dans l'intérieur d'une grande cloche de verre munie d'un système d'électrodes semblable à celui que nous avons décrit plus haut [1] et fermée par une platine qu'on plaçait sur l'un des pôles de l'électro-

---

[1] L'électrode annulaire employée dans cette grande cloche était un peu plus grande que celles qui se trouvaient dans les deux bocaux décrits ci-dessus et avait 15 centimètres de diamètre.

aimant. Ce pendule, composé d'un petit morceau de papier gommé porté par un fil de cocon, fut disposé de façon que le jet, dans son mouvement de rotation, dût venir frapper la petite palette de papier en lui imprimant, pensions-nous, une très-faible impulsion. C'est ce qui eut lieu en effet, et même le mouvement communiqué au pendule fut beaucoup plus marqué que nous ne nous y étions attendus. Chaque fois que dans son mouvement de rotation le jet arrivait contre le morceau de papier, il s'arrêtait momentanément, paraissait pousser l'obstacle, puis le franchissait et continuait sa course jusqu'à ce qu'il vînt le frapper de nouveau. Chaque fois le pendule recevait une impulsion très-marquée qui le faisait osciller de plusieurs degrés. L'expérience fut faite dans de l'air à 15 ou 20 millimètres de pression. Sous cette forme, elle n'est pas susceptible de donner des mesures comparatives; le mouvement du pendule ne dépasse pas, en effet, certaines limites, et il est même tout à fait irrégulier, les chocs imprimés par le jet ne concordant pas toujours avec les oscillations.

Une fois l'impulsion imprimée par le jet, dûment constatée, il fallait pour l'étudier dans différentes circonstances un appareil sur lequel elle s'exerçât d'une manière continue et qui fût susceptible de prendre sous cette impulsion un mouvement de rotation régulier, de même sens que celui du jet et plus ou moins rapide suivant l'intensité de l'action mécanique exercée.

Nous avons employé, à cet effet, un petit tourniquet consistant en une aiguille en ivoire, reposant par une chappe en agate sur une pointe d'acier fixée sur un pivot également en ivoire; cette aiguille portait à chacune de ses extrémités une palette verticale formée d'un petit disque de verre très-mince. L'aiguille était placée dans l'intérieur de l'anneau de laiton, dans le plan de cet anneau ou plutôt un peu au-dessus; son centre était immédiatement au-dessous de la boule un peu relevée à cet effet, de telle

sorte que le jet décrivait dans cette expérience non plus un cercle horizontal, mais un cône très-aplati, de manière à venir frapper le milieu à peu près de chacun des disques de verre.

Au premier choc que lui imprimait le jet, ce petit appareil se mettait à tourner, et les impulsions s'ajoutant les unes aux autres, son mouvement devenait de plus en plus rapide, jusqu'à ce que la résistance qu'il éprouvait de la part du gaz raréfié ambiant et le frottement de la chappe sur le pivot fissent équilibre à la force accélératrice provenant de l'action du jet.

La vitesse de rotation imprimée de la sorte au tourniquet varie notablement avec la pression du gaz, avec sa nature, et, cela va sans dire, avec l'intensité du courant; c'est ce que montrent les tableaux qui suivent :

Air atmosphérique.

Pression.	Nombre de tours du tourniquet dans 30 secondes.
10 mm	11
8	16
5	25
4	30

Hydrogène.

	Pression.	Nombre de tours du tourniquet dans 30 secondes.
1re expérience....	38 mm	32
	18	46
	1	54
2e expérience....	11,60	13
	2,50	24

Acide carbonique.

Pression.	Nombre de tours du tourniquet dans 30 secondes.
43^mm	14
10	42

Il est inutile de citer un plus grand nombre d'expériences ; elles ont toutes donné le même résultat. A des pressions élevées, 50 à 60 millimètres par exemple, le jet passant d'une manière tout à fait discontinue et ne tournant que fort irrégulièrement n'était pas capable d'imprimer une impulsion au tourniquet ; c'est vers 40 ou 45 millimètres que s'établissait un mouvement de rotation régulier pour l'un comme pour l'autre ; mais ce mouvement était d'abord fort lent. Le jet frappait la palette à chaque passage, était arrêté un petit instant et s'infléchissait légèrement autour d'elle en la poussant, puis franchissait l'obstacle et allait frapper la seconde palette qu'il poussait à son tour et ainsi de suite. Plus la pression du gaz était faible, plus la vitesse du tourniquet était grande, ce qui tient, soit à ce que le jet lui-même tournait plus vite, soit à ce que la résistance que les palettes éprouvaient de la part du milieu gazeux raréfié était plus faible, soit enfin à ce que le courant était plus fort. Lorsque le magnétisme était faible, le jet se mouvait beaucoup plus lentement, ne dépassant que rarement la palette contre laquelle il était venu s'appliquer et la poussant lentement devant lui sans l'abandonner. Le tourniquet atteignait sa vitesse maximum aux très-basses pressions ; à 1 millimètre et même au-dessous, le jet tournant revêtait l'apparence d'une nappe lumineuse continue et immobile, dans laquelle le tourniquet se mouvait avec une grande rapidité. Celui-ci tourne plus vite dans l'hydrogène que dans l'air, plus vite dans l'air que dans l'acide carbonique.

La manière la plus brillante de faire l'expérience consiste à placer le tourniquet dans de l'hydrogène raréfié à 1 millimètre ou au-dessous, avec un courant induit suffisamment fort et un électro-aimant suffisamment puissant; on voit alors une nappe gazeuse incandescente d'une densité très-faible, rendue infiniment plus faible encore par la raréfaction et la haute température, imprimer un mouvement très-rapide, pouvant aller jusqu'à 100 et 110 tours par minute, à un corps qui présente par rapport à elle une masse considérable.

III. — *Diminution d'intensité qu'éprouve le courant lorsque le jet tourne et communique son impulsion aux corps voisins.*

Il était fort probable qu'une perturbation telle que celle que le tourniquet apportait dans la marche du jet n'était pas sans exercer une assez grande influence sur l'intensité du courant qui le produisait. Soit dépense de force mécanique pour l'impulsion du tourniquet par le jet, soit refroidissement du jet par son contact avec les couches gazeuses qu'il rencontrait sur son passage, soit quelque autre cause difficile à déterminer encore, il était probable que dans l'expérience que nous venons de décrire le courant devait éprouver un affaiblissement au moment où l'électro-aimant venait à agir sur lui et le forçait à tourner en entraînant le tourniquet dans son mouvement.

Pour le constater, nous introduisîmes dans le circuit induit l'appareil à dérivation dont il a été question déjà dans notre précédent travail. Le petit courant dérivé ainsi obtenu et qui était sensiblement proportionnel au courant principal traversait un galvanomètre très-délicat placé suffisamment loin de l'électro-aimant pour être en dehors de son influence.

L'expérience montra en effet que le courant était très-

notablement affaibli pendant tout le temps où le magnétisme agissait et où le jet tournait sous son influence en faisant marcher le tourniquet.

Nous avons fait, pour vérifier ce fait important, un très-grand nombre d'expériences. Voici quelques-uns des résultats obtenus, que nous prenons au hasard dans nos notes :

Air atmosphérique.

NOMBRE DES COUPLES à l'électro-aimant.	PRESSION.	NOMBRE DE TOURS du tourniquet dans 30 secondes.	VARIATION du galvanomètre.
40	9 mm	"	42° — 32° = 10°
"	8	"	45 — 34 = 11
40	14	18	32 — 21 = 11
20	"	"	32 — 22½ = 9½
10	"	jet adhérent au tourniquet.	32 — 24 = 8
40	13	19	38 — 27 = 11
"	10	22	47 — 29 = 18
"	5	24	32 — 27 = 5
40	9	12	35 — 20 = 15
"	16	"	30 — 19 = 11

Air atmosphérique.

NOMBRE DES COUPLES à l'électro-aimant.	PRESSION.	NOMBRE DE TOURS du tourniquet dans 30 secondes.	VARIATION du galvanomètre.
30	18 mm	36	32° — 18½° = 13½°
15	"	29	32 — 23 = 9
10	"	24	30 — 24 = 6
5	"	16	32 — 29 = 3
Acide carbonique.			
40	43	14	33 — 30 = 3
"	10	42	30 — 13 = 17

La même expérience avec l'hydrogène donna un résultat analogue, seulement beaucoup moins prononcé; avec ce gaz, la diminution d'intensité n'était guère indiquée au galvanomètre que par 3 ou 4 degrés, parfois 5 degrés.

C'est aux pressions moyennes vers 10 millimètres que l'effet est le plus marqué; à ces pressions la vitesse du tourniquet est déjà très-grande et le gaz oppose encore une certaine résistance. Cette diminution d'intensité que le jet éprouvait par suite de la présence sur son passage du tourniquet mobile avec lui, il devait l'éprouver aussi, quoiqu'à un moindre degré, de la part du milieu gazeux dans lequel il se déplace et qui participe aussi à son mouvement. Dans nos précédentes recherches nous étions arrivés, il est vrai, à admettre que le magnétisme n'augmente pas la résistance que le gaz oppose au passage de la décharge, dans le cas du moins où celle-ci peut tourner librement dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'aimant; mais si nous n'avons pu constater alors aucun effet de ce genre, c'est que nous n'avions pas opéré avec un électro-aimant suffisamment fort et avec un jet assez intense, et que nous employions un bocal plus petit dans lequel la décharge était beaucoup plus courte. Ayant réussi en dernier lieu à constater un affaiblissement marqué du courant même dans le cas où il n'y a pas de tourniquet, nous sommes obligés de retirer sur ce point le résultat négatif que nous avions donné à la fin de notre précédent Mémoire.

Voici, en effet, ce que nous avons obtenu dans une longue série d'expériences sur ce sujet, parmi lesquelles nous n'en citerons qu'un petit nombre, toutes ayant donné le même résultat.

Air atmosphérique.

PRESSION.	NOMBRE DE TOURS du jet en 30 secondes.	GALVANOMÈTRE.
mm 8	87	41°(¹) — $37^{\circ} = 4^{\circ}$
19	45	43 — 39 = 4

La diminution d'intensité étant la même dans ces deux expériences, l'augmentation de la vitesse du jet qui était à peu près double compensait la diminution de la masse du gaz qui était environ deux fois et demie moindre.

Voici encore d'autres résultats analogues desquels il suit également que la diminution d'intensité produite varie peu avec le degré de raréfaction, celui-ci étant compensé par la plus ou moins grande vitesse du jet.

Air atmosphérique.

PRESSION.	NOMBRE DE TOURS du jet en 30 secondes.	GALVANOMÈTRE.
mm 10	84	$37^{\circ} - 32^{\circ} = 5^{\circ}$
15	60	28 — 23 = 5
20	46	22 — 17 = 5

Cet affaiblissement du courant fut beaucoup plus marqué

(¹) Il ne faut pas s'arrêter aux valeurs absolues des indications du galvanomètre, mais seulement à la diminution que subit sa déviation; les sondes de l'appareil ont dû en effet être fréquemment déplacées dans le cours de ces recherches, pour ramener toujours, au début de chaque expérience, la déviation galvanométrique à une valeur moyenne voisine de 30 ou 40 degrés.

quand, au lieu d'opérer avec la grande cloche, nous fîmes l'expérience avec les deux bocaux [1]; l'effet fut de la sorte doublé et de plus, le rayon de l'anneau étant plus petit, on put obtenir pour le jet une vitesse plus grande tout en opérant à une pression plus élevée.

Air atmosphérique.

	PRESSION.	NOMBRE de tours du jet en 30 secondes.	GALVANOMÈTRE.	
1re expérience.	mm 21	108	$34^{\circ} - 20^{\circ} = 14^{\circ}$	Pôle négatif [2] à la boule.
	»	»	$30 - 17 = 13$	
	»	»	$26 - 13 = 13$	
2e id.	8,50	—	$39 - 32 = 7$	
3e id.	»	—	$29 - 19 = 10$	Pôle négatif à l'anneau.
	»	—	$31 - 22 = 9$	

Avec l'hydrogène la diminution d'intensité, produite par la rotation du jet dans le gaz sans tourniquet, est insensible. Il faut remarquer que, dans ce cas, le jet disparaît et se répartit en un nombre infini de filets dans toute la masse du gaz, comme le ferait dans les mêmes circonstances un courant électrique ordinaire dans un liquide conducteur, de sorte que la nappe gazeuse tourne tout entière sous l'action du magnétisme.

Avec l'air et l'acide carbonique, en revanche, l'affaiblissement du courant est très-grand, même sans tourniquet. Toutes circonstances égales d'ailleurs, cette diminution du courant est toujours notablement plus forte lorsque le tour-

[1] Ces deux bocaux, les mêmes qui nous ont déjà servi, étaient placés l'un à la suite de l'autre dans le circuit, chacun sur l'un des pôles de l'électro-aimant.

[2] Quand le contraire n'est pas dit, le pôle négatif est toujours à la boule.

niquet est introduit et mis en mouvement par le jet; c'est ce que montre le tableau suivant :

Air atmosphérique.

PRESSION.	GALVANOMÈTRE	
	avec tourniquet.	sans tourniquet.
mm 18 9	$29^{\circ} - 18^{\circ} = 11^{\circ}$ $30 - 22 = 8$	$28^{\circ} - 21^{\circ} = 7^{\circ}$ $30 - 26 = 4$
9	$30 - 18 = 12$	$30 - 25 = 5$
8,5	$30 - 12 = 18$	$30 - 21 = 9$

La diminution d'intensité que nous venons de constater dans le courant induit lorsque le jet tourne en poussant devant lui le tourniquet et même, quoiqu'à un moindre degré, quand le jet tourne simplement dans le gaz sans entraîner d'autres corps dans son mouvement, peut tenir à des causes très-complexes. Elle peut provenir en particulier du refroidissement que subit le jet dans son déplacement en venant en contact à chaque instant avec de nouvelles couches gazeuses encore froides ou avec les palettes également froides du tourniquet. Elle peut résulter ensuite de la dépense de force mécanique que le courant est obligé de faire pour entraîner avec lui le gaz et le tourniquet dans un cas, le gaz seul dans l'autre cas. Elle peut tenir enfin à la production d'un courant induit en sens opposé, qui lui-même ne serait que la forme sous laquelle se traduirait physiquement la diminution d'intensité résultant du travail mécanique exécuté par le courant.

Nous avons fait un grand nombre d'expériences pour tâcher d'éclaircir cette question, mais nous ne sommes pas arrivés à vaincre toutes les difficultés inhérentes à ce sujet.

Nous avons d'abord placé la cloche à électrode annulaire dans laquelle se produisait le jet, sur une platine mobile adaptée à un appareil de rotation avec lequel on pouvait la faire tourner très-rapidement. Nous avons constaté de la sorte que l'intensité du courant ne variait point quand la cloche, ne renfermant que le gaz raréfié et sans tourniquet, tournait très-vite, entraînant dans son mouvement giratoire le gaz et le jet, tout en mélangeant entre elles les couches gazeuses dans lesquelles le jet arrivait successivement. Nous n'avons point non plus observé d'effet au galvanomètre en donnant préalablement à l'aide de notre appareil de rotation un mouvement rapide au tourniquet, puis faisant passer le courant qui, cette fois, au lieu d'imprimer une impulsion au tourniquet comme dans l'expérience ordinaire, était au contraire poussé par lui et subissait l'action refroidissante des couches gazeuses qu'il traversait, aussi bien que lorsqu'il tourne sous l'influence du magnétisme. Cette expérience semble indiquer que le refroidissement que subit le jet dans son mouvement de rotation n'est pas la cause principale de l'affaiblissement du courant [1].

Nous avons cherché, en outre, à étudier la marche de ce refroidissement du jet, lequel est rendu évident par le réchauffement correspondant qui se produit dans la masse gazeuse. Ce réchauffement se manifeste par une baisse su-

---

[1] Elle nous a de plus démontré d'une manière évidente ce que nous avions déjà reconnu, c'est que la division du jet telle que M. de la Rive l'avait obtenue avec les vapeurs d'eau, d'éther et d'alcool résulte d'une illusion d'optique. On peut, en effet, produire cette même apparence, indépendamment de toute action magnétique, en faisant tourner suffisamment vite la cloche dans laquelle passe le jet; les différentes décharges ne se produisent pas à la même place, parce que, dans l'intervalle de deux d'entre elles, la couche gazeuse qui a été traversée par la dernière étincelle et par laquelle la suivante passera de préférence, à cause de sa température plus élevée et de sa plus grande conductibilité, s'est déplacée avec tout le reste de la masse gazeuse. Ce sont ces décharges successives, quoique très-rapprochées, qui produisent cette apparence de roue, par suite de la persistance des impressions sur la rétine.

bite du manomètre à l'instant où le jet commence à tourner. Or nous avons reconnu que cette augmentation de pression suit une tout autre loi ([1]) que la diminution d'intensité du courant; la première ne suffit donc pas à expliquer la seconde.

Des expériences faites ensuite pour déterminer dans quelle mesure le contact du jet avec les palettes de verre pouvait influer sur cet affaiblissement du courant nous ont montré que cet effet était tout à fait négligeable. En coupant le jet au moyen d'un petit disque de verre qu'on descendait dans la cloche et qui forçait le jet à se détourner un peu en se collant contre le verre froid, nous n'avons pas observé de diminution sensible au galvanomètre.

Une dernière série d'expériences a eu pour but de rechercher de quelle manière se comporte cette diminution d'intensité du courant lorsqu'on fait varier à la fois, et en sens inverse, son intensité absolue et la force de l'électro-aimant de manière à maintenir constante l'intensité de leur action réciproque et à avoir ainsi une vitesse de rotation également constante. Nous affaiblissions le courant à volonté en introduisant dans le circuit inducteur de la bobine de Ruhmkorff un fil d'argentane assez résistant, d'une longueur plus ou moins grande ([2]), et en même temps nous renforcions l'électro-aimant en augmentant le nombre des couples de la pile excitatrice. Pour un nombre donné de couples, nous réglions exactement le fil d'argentane de façon à avoir, dans tout le cours d'une même série d'expériences, une vi-

---

([1]) L'augmentation de pression, qui est très-marquée vers 30 millimètres, où elle atteint jusqu'à $0^{mm},60$, est insensible aux pressions plus basses (10 millimètres) et, cependant l'affaiblissement du courant est alors indiqué encore par 4 à 5 degrés de diminution dans la déviation du galvanomètre.

([2]) Nous avons déjà employé ce procédé dans notre précédent travail pour ramener toujours à la même intensité le courant sur lequel nous opérions.

tesse constante du jet; nous comparions alors l'affaiblissement du courant provenant du fait de la rotation, lorsque le courant était faible et l'aimant fort, avec ce qu'elle était dans le cas d'un courant fort et d'un aimant faible.

NOMBRE des couples à l'électro-aimant.	LONGUEUR du fil d'argentane.	GALVANOMÈTRE [1]		DIFFÉRENCE	NOMBRE DE TOURS du tourniquet en 30 secondes.
		sans aimant.	avec aimant.		
36	62 cm	55°	28°	27°	40
24	43	45	25	20	39
18	18	43	28	15	39
12	0	38	30	8	35

Ainsi donc l'affaiblissement du courant induit est plus grand lorsque ce courant a une moindre intensité [2]. Cela peut s'expliquer en admettant que le courant est diminué d'une quantité qui est constante, pour une même vitesse de

[1] Ici encore il ne faut pas s'inquiéter des indications absolues du galvanomètre, mais seulement de la différence obtenue; au début de chaque expérience, après avoir fait passer le courant et aimanté, on réglait la longueur du fil d'argentane de manière à avoir toujours la même vitesse de rotation du tourniquet, puis on déplaçait les sondes de l'appareil de dérivation de manière à avoir une déviation moyenne voisine de 30 degrés. Cette déviation étant déterminée bien exactement, on cherchait de combien elle augmentait à l'instant où l'aimant cessait d'agir. En d'autres termes, au début de chacune des quatre expériences indiquées dans le tableau, le galvanomètre, mesurant le courant dérivé, était ramené au même point de départ, et l'on observait de combien il s'en écartait à l'instant où cessait l'action de l'aimant. La différence étant plus grande dans la première expérience que dans les suivantes, les indications les plus élevées du galvanomètre dans la troisième colonne se trouvent se rapporter au cas où le courant principal est au contraire le plus faible, comme le montre la longueur du fil d'argentane introduit dans le circuit.

[2] Même remarque ici qu'à la Note de la p. 220. La distance des sondes qui perçoivent le courant dérivé ayant été différente dans chaque expérience, la valeur absolue des déviations galvanométriques ne signifie rien : il ne faut avoir égard qu'aux différences. Quant à l'intensité absolue du courant, elle va en augmentant à mesure que diminue la longueur du fil d'argentane.

rotation, et qui, par conséquent, est d'autant plus grande par rapport au courant lui-même que ce courant est plus faible.

En admettant cette interprétation, on voit que la dernière expérience tend aussi à démontrer que le refroidissement n'est pas l'unique ni même la principale cause de l'affaiblissement du courant lors de la rotation. Le jet en tournant doit, en effet, perdre une quantité de chaleur proportionnelle à peu près à la quantité de chaleur totale qu'il développe dans le gaz; or, dans l'expérience ci-dessus, si le refroidissement était la seule cause agissante, cette perte devraît se traduire au galvanomètre par un effet sensiblement constant pour une même vitesse de rotation, soit que le courant fût fort et l'aimant faible, soit que le courant fût faible et l'aimant fort. Or le résultat a été tout autre, et l'effet, nous venons de le voir, a été beaucoup plus marqué dans le cas du courant faible que dans le cas opposé. Reste donc, pour expliquer la diminution d'intensité que le courant éprouve lors de la rotation du jet, la dépense de force mécanique qu'il est obligé de faire pour entraîner le gaz et le tourniquet; et cet affaiblissement lui-même, quelle qu'en soit la cause, se traduit probablement physiquement par la production d'un courant induit de sens opposé.

Les expériences que nous venons de rapporter ne donnent point encore une solution complète du difficile problème qui s'est posé à nous dans le cours de ces recherches; nous nous sommes bornés à citer les faits sans prétendre en donner l'explication rationnelle et sans vouloir en déduire des considérations théoriques qui ne pourraient être que très-hasardées dans l'état actuel de la question.

Conclusions.

Les principaux résultats de notre travail peuvent se résumer comme il suit :

La vitesse avec laquelle la décharge électrique traversant

un gaz raréfié tourne sous l'influence du magnétisme varie dans un même gaz avec sa pression; elle augmente dans un rapport plus faible que celui dans lequel décroît la force élastique du gaz.

Cette vitesse varie aussi d'un gaz à l'autre, toutes conditions égales d'ailleurs; les vitesses obtenues avec deux gaz différents sont entre elles dans un rapport à peu près inverse de leurs densités.

Le jet entraîne avec lui dans son mouvement giratoire le gaz au milieu duquel il se déplace; il imprime aussi une impulsion très-marquée à un obstacle mobile qu'il rencontre sur son passage et entraîne également dans son mouvement tout corps suffisamment léger qui se trouve dans la zone circulaire qu'il parcourt et qui est susceptible de tourner comme lui.

Cette rotation du jet sous l'influence du magnétisme avec entraînement de la masse gazeuse ou de tout autre corps produit un affaiblissement notable du courant. Cette diminution d'intensité, dont la cause n'a point encore été déterminée, peut tenir, soit au refroidissement que subit le jet en tournant, soit à la dépense de force mécanique qu'il fait, soit à une action directe de l'aimant, soit à ces diverses causes réunies.

Enfin un autre fait que démontrent nos expériences et que nous tenons à signaler en terminant, c'est l'augmentation de cohésion, qui semble résulter, pour un gaz raréfié, du fait qu'il transmet la décharge électrique. Cette transmission d'électricité produit-elle une attraction réciproque de molécule à molécule, une véritable cohésion? C'est ce que semblerait indiquer la consistance, la ténacité de ce filet gazeux très-raréfié et incandescent qui est susceptible de pousser devant lui sans se rompre, au premier choc, un corps matériel d'une masse considérable par rapport à la sienne. Ce dernier point mérite d'être repris avec soin.

NOUVELLES ÉTUDES SUR L'ACIDE VALÉRIANIQUE ET SUR SA PRÉPARATION EN GRAND;

PAR MM. ISIDORE PIERRE ET ÉD. PUCHOT.

Les observations que nous avons été à même de faire sur l'acide butyrique dérivé par oxydation de l'alcool butylique de fermentation ([1]) nous ont engagés à faire une nouvelle étude, un peu circonstanciée, de l'acide valérianique, en consacrant à nos recherches une partie de l'alcool amylique purifié dont nous pouvions disposer.

Et d'abord nous emprunterons au travail de M. Kopp ([2]) les données suivantes, tirées des principaux travaux sur la matière :

Densités extérieurement observées.

Observateurs.	Densités observées.	Densités ramenées à zéro.
Chevreul............	0,932 à 28°	0,9560
	0,941 à 14	0,9543
H. Kopp............	0,9378 à 19,6	0,9555
Personne............	0,9403 à 15	0,9544
Dumas et Stas...... ..	0,937 à 16,5	0,9524
Delffs..............	0,935 à 15	0,949

Toutes ces densités, rapportées à zéro, diffèrent très-peu les unes des autres, et nous verrons bientôt que, si le nombre que nous avons trouvé est un peu inférieur à tous les précédents (0,947 à zéro), l'écart est néanmoins peu considérable.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVIII, p. 363.
([2]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVI.

Températures d'ébullition observées.

Observateurs.	Températures observées.	Pression.
Delffs	174°	760^{mm}
Personne	175 envir.	?
Dumas et Stas	175	?
Favre et Silbermann	175	?
H. Kopp	175,8	746,5
ou bien	176,3	760
L.-L. Bonaparte	176	?

Les différences sont ici un peu plus tranchées que pour les densités; nous verrons bientôt qu'il résulte de nos déterminations que la température d'ébullition de l'acide valérianique monohydraté doit être portée à 178 degrés sous la pression de 760 millimètres.

La comparaison des nombres qui précèdent avec les nôtres semblerait faire pressentir que notre acide valérianique devait être un peu moins aqueux, un peu plus concentré que celui dont s'étaient servis nos devanciers.

Comme nous n'avons employé, pour le concentrer, d'autre moyen que la distillation fractionnée, sans le secours d'aucun déshydratant, il nous est permis d'avoir une certaine confiance dans nos résultats.

D'ailleurs, en vue de permettre une discussion critique plus facile de notre travail, nous allons donner tous les détails nécessaires pour que chacun puisse aisément les contrôler.

Préparation de l'acide valérianique.

La méthode qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants est celle qui consiste à préparer l'acide valérianique, non pas à l'état de liberté d'abord, mais à l'état de valérianate amylique, par oxydation partielle de l'alcool

amylique sous l'influence d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique convenablement étendu.

La réaction qui donne naissance à ce composé peut se formuler ainsi :

$$6C^{10}H^{12}O^{2} + 4(Cr^{2}O^{6}, KO) + 16SO^{3}$$
$$= 12HO + 3(C^{10}H^{9}O^{3}, C^{10}H^{11}O) + 4(3SO^{3}, Cr^{2}O^{3}; SO^{3}, KO).$$

La production du valérianate amylique, aux dépens de l'alcool correspondant, paraît donc se réduire à une simple soustraction d'hydrogène (2 équivalents pour chaque équivalent d'alcool). Or nous savons aussi que, par l'élimination de 2 équivalents d'hydrogène, on peut transformer l'alcool amylique en *aldéhyde isomère* avec l'éther.

L'expérience prouve en effet que, sous l'influence combinée de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, il se forme toujours une quantité notable d'aldéhyde amylique. L'expérience nous a montré aussi qu'il s'en produit d'autant moins, toutes choses égales d'ailleurs, que le mélange est maintenu, *pendant la réaction,* à une température plus basse, mais suffisante pour que la réaction se produise.

Lorsqu'on fait agir sur l'alcool amylique, en présence de l'eau, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, la température tend à s'élever beaucoup, si l'on n'a pas soin d'entourer d'*eau froide* le mélange des substances réagissantes, ou si ce mélange est effectué trop rapidement. Cette élévation de température, due à la vivacité de la réaction, en favorisant une attaque plus profonde de l'alcool amylique, a pour effet principal une diminution notable du produit qu'on se propose d'obtenir. D'un autre côté, l'abaissement de température destiné à modérer la réaction ne doit pas être trop considérable; car, vers la température de zéro, l'action est *considérablement affaiblie,* même lorsque les proportions de matières mélangées sont assez considérables. Mais, dans de pareilles conditions, vient-on à laisser monter la température au-dessus

de 9 ou 10 degrés, la réaction se manifeste, la température s'élève spontanément avec rapidité, et l'action réciproque des corps mis en présence acquiert bien vite une très-grande énergie, défavorable à la bonne réussite de l'opération.

Dans le plus grand nombre de nos opérations, nous avons procédé comme pour la préparation de l'acide butyrique (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 267).

Mais le dispositif suivant nous a paru le plus commode pour une préparation sur une échelle un peu considérable :

On fait d'abord, dans un vase cylindrique de forme allongée, soit en verre, soit en grès imperméable, d'environ 10 litres de capacité, un mélange de

3kg,500 d'eau,
1 kilogramme de bichromate de potasse pulvérisé,
1 litre d'alcool amylique purifié (soit 825 grammes).

On y fait arriver *très-lentement*, au moyen d'un entonnoir à robinet ou de tout autre système équivalent, 1400 grammes d'acide sulfurique préalablement étendu de 800 grammes d'eau et refroidi. On agite constamment le mélange pendant tout le temps que dure l'introduction de l'acide, pour mieux éviter les élévations locales de température et pour modérer et uniformiser la réaction.

Le vase dans lequel se trouve le mélange doit être placé dans un autre vase (baquet, auge, etc.) contenant de l'eau froide, constamment renouvelée, si on le peut, à la température de 11 à 12 degrés.

Le bon succès de l'opération dépend, en grande partie, de l'ensemble de ces diverses précautions.

Il importe également que l'opération soit conduite de manière à ne pas être terminée en moins de deux heures ou deux heures et demie.

On doit continuer d'agiter le mélange pendant une ving-

taine de minutes après l'arrivée des dernières gouttes d'acide, afin de mieux compléter la réaction et de la terminer dans de bonnes conditions de température.

Si l'agitation se fait à la main, on peut aller plus vite en opérant à la fois sur deux vases semblables placés côte à côte, et dont les agitateurs, mus verticalement, comme dans les anciennes barattes à beurre, sont rendus solidaires au moyen d'une corde enroulée autour d'une poulie fixe, de manière que l'un d'eux s'élève pendant que l'autre s'abaisse, disposition qui a, en outre, l'avantage de rendre l'opération plus facile et moins pénible pour l'opérateur.

Dans une fabrique, on pourrait mettre en mouvement les agitateurs d'une manière quelconque, en utilisant les ressources motrices de l'usine.

Lorsque l'opération est terminée, on vide le mélange dans un vase de dépôt profond et un peu étroit, susceptible d'être couvert avec soin, et on laisse reposer pendant douze ou quinze heures, ou même pendant vingt-quatre heures. Il se forme, au fond du vase, un dépôt d'alun de chrome qui peut être livré au commerce et dont la valeur doit être comptée en déduction dans l'évaluation des frais de fabrication de l'acide valérianique.

Il se sépare bientôt, à la surface de la partie liquide du mélange, une couche plus légère qui surnage et qui se compose principalement de *valérianate amylique,* mélangé d'alcool amylique inattaqué, tenant en dissolution une petite quantité d'aldéhyde amylique et d'acide valérianique.

On décante cette couche surnageante qui, lorsque les précautions nécessaires à la réussite de l'opération ont été convenablement prises, doit avoir, à l'état brut, une teinte violacée peu foncée, variant du vert bleuâtre au violet très-pâle. Ce liquide est transparent, lorsqu'on l'examine sous forme d'un filet de faible épaisseur. Lorsque le filet, plus ou moins opaque, est d'un vert violâtre un peu foncé, c'est

que la température a dû s'élever trop pendant la réaction, et le rendement est moins avantageux.

Dans une opération bien conduite, le rendement brut ainsi obtenu est habituellement compris entre 82 et 85 pour 100 de l'alcool amylique employé, et le valérianate amylique y figure à peu près pour les trois quarts.

Si tout l'alcool amylique était transformé, soit en valérianate amylique, soit en aldéhyde isomère, le rendement brut devrait pouvoir s'élever jusqu'à 97,75 pour 100, parce qu'alors la perte serait uniquement due à l'élimination de 2 équivalents d'hydrogène.

Le déficit d'environ 12 à 15 pour 100 que nous venons de constater peut être attribué à plusieurs causes : 1° à l'évaporation d'une petite quantité de liquide, évaporation qu'il est impossible d'éviter complétement; 2° à la dissolution inévitable d'une petite quantité du produit éthéré dans la masse totale du liquide inférieur; 3° à la production d'une quantité variable d'une matière verte résinoïde dont une partie reste dans les eaux mères [1].

Après avoir décanté avec soin le produit éthéré principal, on le distille, en mettant à part ce qui passe entre 175 et 192 degrés et qui n'est autre chose que du valérianate amylique presque pur. On doit arrêter la distillation lorsqu'on voit apparaître dans la cornue des fumées blanches un peu abondantes.

La partie du liquide brut qui distille au-dessous de 175 degrés est en très-grande partie composée d'alcool amylique non attaqué, mélangé d'un peu d'aldéhyde amy-

---

[1] En soumettant à la distillation les eaux mères jusqu'à ce que la température s'élève à 103 ou 104 degrés, on peut retirer encore une petite quantité de produit éthéré, surnageant un liquide acide qui n'est autre chose qu'une dissolution faible d'acide valérianique propre à faire des valérianates. Le produit de cette distillation des eaux mères ne payerait probablement pas les frais nécessaires pour l'obtenir, dans une préparation en grand.

lique et de valérianate avec trace d'acide. Ce produit peut, dans une opération suivante, être employé comme représentant approximativement 80 pour 100 de son poids d'alcool amylique réel [1].

Il reste habituellement dans la cornue, au-dessus de 192 degrés, un résidu plus ou moins sirupeux, d'un assez beau vert, qu'il est bon d'en retirer pendant qu'il est encore chaud et fluide, car, plus tard, il s'attacherait aux parois de l'appareil distillatoire, à la manière des substances poisseuses. On recueille à part ces résidus pour en faire l'objet d'une reprise ultérieure, lorsqu'ils seront devenus assez abondants.

Lorsqu'on distille du valérianate amylique dans une cornue de forme allongée, assez spacieuse, et que, parvenu aux trois quarts ou aux quatre cinquièmes de l'opération, on ne pousse pas trop activement le feu sous la cornue, de manière que la distillation soit considérablement ralentie, il se forme, sous l'influence condensante de l'air ambiant sur le dôme de l'appareil, un nuage extrêmement dense, à une certaine distance du liquide, et il se détache continuellement, de la partie inférieure du nuage, une petite pluie fine de gouttelettes qui retombent dans le liquide et qu'on rend facilement visibles dans l'obscurité, en éclairant la cornue par derrière et de côté au moyen d'une bougie. En ménageant le feu, on peut faire durer le phénomène aussi longtemps qu'on le veut [2].

Il s'agit maintenant d'extraire du valérianate amylique, sous forme de valérianate de potasse, l'acide qui s'y trouve en combinaison.

---

[1] On pourrait aussi le reprendre une seconde fois, de manière à en séparer, au-dessous de 125 degrés, la majeure partie de l'aldéhyde et, au-dessus de 175 degrés, une partie du valérianate qui s'y trouvait en mélange.

[2] Le phénomène est encore plus nettement apparent lorsqu'on opère sur le valérianate brut, par suite de la coloration foncée du liquide occupant le fond de la cornue. Nous avons pu constater le même phénomène sur d'autres liquides bouillant au-dessus de 200 degrés.

Pour cela on emploie, par kilogramme de valérianate amylique, 400 grammes de potasse caustique à la chaux, à laquelle on ajoute 200 grammes d'eau. Le tout étant dans une cornue, on facilite la dissolution par une très-douce chaleur. On y fait arriver ensuite, *peu à peu,* le valérianate sous la forme d'un imperceptible filet. La réaction ne tarde pas à s'effectuer; dès qu'elle commence, il faut retirer le feu et surveiller pour ralentir, au besoin, l'arrivée du valérianate.

Pendant cette réaction, qui donne lieu à un assez vif dégagement de chaleur, il distille un peu d'eau et d'alcool amylique régénéré, en même temps que l'éther et la potasse hydratée tendent à ne plus former qu'une seule couche, au lieu des deux couches primitives. Lorsque la réaction paraît terminée, on ajoute un peu de feu pour continuer la distillation de l'alcool, qu'on favorise en faisant arriver peu à peu dans la cornue environ 600 à 700 grammes d'eau, qui tendent à séparer, sous forme de couche supérieure distincte, l'alcool régénéré.

Lorsqu'il ne passe plus, à la distillation, que de l'eau pure, on arrête l'opération, et l'on verse, *encore chaud et liquide,* dans un vase approprié, le valérianate, ordinairement alcalin, qui se trouvait en dissolution concentrée dans la cornue et qui se prend presque entièrement en masse pendant son refroidissement.

La cornue, devenue libre, peut recevoir une nouvelle charge sans même avoir été rincée.

Nous avons insisté d'une manière toute particulière sur la nécessité de ne faire arriver le valérianate amylique sur la potasse que peu à peu; si, au contraire, on agissait par grandes masses à la fois, la réaction ne serait pas facile à maîtriser et pourrait devenir assez violente pour faire redouter une explosion.

Lorsque la préparation est organisée d'une manière continue, on peut repasser avec avantage, sur la potasse neuve

destinée à une opération nouvelle, l'alcool révivifié de l'opération précédente, pour décomposer les dernières traces de valérianate amylique, avant de faire arriver la nouvelle charge d'éther. Il est prudent, pour toutes ces reprises, d'éviter l'accumulation, dans la cornue, d'une trop grande quantité de liquide avant que la réaction ou l'ébullition ne commence, parce qu'en négligeant cette précaution on pourrait s'exposer à une explosion.

L'alcool amylique régénéré, ainsi repassé, est presque pur et donne de meilleurs résultats dans sa nouvelle transformation en valérianatea mylique [1].

Le valérianate de potasse ainsi obtenu peut être facilement desséché ou même fondu, forme sous laquelle il est beaucoup plus maniable. Il se présente alors avec une cassure nacrée ; il est gras au toucher et très-avide d'humidité.

En tenant compte de l'alcool régénéré par la décomposition du valérianate amylique (un peu plus de 51 pour 100 du poids de l'éther) et de l'alcool qui a échappé à l'oxydation, on reconnaît qu'il reste d'une première opération, pour l'opération suivante, environ les deux tiers de l'alcool amylique employé primitivement (62 à 65 pour 100).

Lorsque, dans un grand nombre d'opérations semblables, on a réuni une suffisante quantité des résidus verts plus ou moins sirupeux dont nous avons parlé plus haut, il est souvent possible d'en extraire encore, par une distillation ménagée, une certaine quantité de valérianate amylique.

---

[1] Au lieu de potasse, on pourrait employer la soude caustique pour décomposer le valérianate amylique; mais alors il suffirait d'employer 300 grammes de soude à la chaux au lieu de 400 grammes de potasse, pour chaque kilogramme de valérianate à décomposer.

Extraction de l'acide valérianique du valérianate de potasse.

L'extraction de l'acide valérianique du valérianate de potasse desséché ou fondu ne présente aucune difficulté sérieuse. On prend un poids déterminé de valérianate et on le traite par de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, en ayant soin de ne pas dépasser la proportion de 1 équivalent d'acide pour 1 équivalent de valérianate, c'est-à-dire environ 65 parties d'acide étendu pour 100 parties de valérianate. On verse l'acide peu à peu et en agitant pour régulariser la réaction. On voit bientôt, après quelques instants de repos, monter à la surface une couche liquide légèrement jaunâtre, que l'on sépare lorsqu'elle est convenablement rassemblée : c'est de l'acide valérianique brut; on le sépare au moyen d'un entonnoir à robinet. On ajoute encore au résidu salin 8 à 10 pour 100 d'acide sulfurique étendu, et l'on attend, après avoir bien mélangé, pour voir s'il se formera encore à la surface une petite couche d'acide valérianique. En cas d'affirmative, on la sépare pour la réunir au liquide déjà décanté. On continue ainsi les additions d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de pellicule appréciable d'acide valérianique brut. On soumet la totalité de ce dernier à une première rectification qui fournit un produit parfaitement incolore et permet de séparer une petite quantité de résidus divers qui restent dans la cornue.

Le produit ainsi rectifié n'est pas de l'acide valérianique au maximum de concentration, et ce qui le prouve, c'est qu'en fractionnant convenablement le liquide pendant la distillation on obtient des produits d'autant plus aqueux qu'ils sont recueillis plus tôt pendant le cours de la distillation.

Lorsqu'on met ensemble, en proportions convenables,

dans un même flacon, de l'eau et de l'acide valérianique assez concentré, et qu'on agite les deux liquides ensemble, il se forme bientôt, après quelques minutes de repos, deux couches distinctes, dont l'une, supérieure, se compose d'acide valérianique saturé d'eau, et dont l'autre, inférieure, est de l'eau saturée d'acide valérianique.

Nous avons chargé, dans une cornue tubulée, 98 grammes d'eau ainsi saturée d'acide et 68 grammes d'acide saturé d'eau. Les deux liquides se superposent et les deux couches deviennent bientôt parfaitement limpides. Si l'on chauffe, après y avoir ajouté quelques fragments de pierre ponce et quelques bouts de fil de platine pour régulariser l'ébullition qui commence vers 99°,7 (1), les deux liquides, en se mélangeant par le mouvement causé par l'ébullition, donnent à l'ensemble un aspect louche; on y distingue cependant, surtout vers le fond de la cornue, plus vivement éclairé, des globules flottants, comme ceux dont nous avons déjà signalé la production dans le cas de l'ébullition de divers liquides superposés (2).

La température monte assez vite à 99°,8 ou 99°,9 et reste ensuite constante pendant longtemps; les deux liquides distillent simultanément en donnant, après la condensation, deux couches distinctes, l'une d'eau saturée d'acide, l'autre d'acide saturé d'eau. Ces deux couches conservent sensiblement le même rapport, tant que la température ne varie pas, c'est-à-dire tant que le liquide contenu dans la cornue peut lui-même se séparer en deux couches.

Les deux liquides soumis simultanément à la distillation se sont condensés dans les proportions suivantes, en volumes :

1re observation.	Couche	supérieure..	24 p. 100.
	»	inférieure...	76 »

(1) L'eau saturée d'acide valérianique, seule, entre en ébullition à 99°,6.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 145.

2e observation.	Couche supérieure..	22 p. 100.	
	» inférieure...	78	»
3e »	Couche supérieure..	24	»
	» inférieure...	76	»
4e »	Couche supérieure..	22	»
	» inférieure...	78	»
5e »	Couche supérieure..	24	»
	» inférieure...	76	»
6e »	Couche supérieure..	22	»
	» inférieure...	78	»
7e »	Couche supérieure..	21	»
	» inférieure...	79	»

La température tend à s'élever et monte à 100°,1, et le liquide tend à s'éclaircir.

8e observation.	Couche supérieure..	21 p. 100.	
	» inférieure...	79	»

La température s'élève jusqu'à 100°,75, et le mélange devient presque limpide.

9e observation.	Couche supérieure..	23 p. 100.	
	» inférieure...	77	»

La température monte jusqu'à 104 degrés.

10e observation.	Couche supérieure..	24 p. 100.	
	» inférieure...	76	»

La température s'élèvant alors rapidement, on termina l'expérience, parce qu'il ne paraissait plus y avoir qu'un seul liquide dans la cornue.

On en avait retiré en tout, par distillation, 98 centimètres cubes de couche inférieure, c'est-à-dire à peu près ce qu'on y avait mis d'eau saturée d'acide valérianique. L'ensemble des couches supérieures obtenues représentait environ 27 centimètres cubes, et comme il en avait été mis 68 grammes, il en restait encore environ 43 ou 44 grammes

presque entièrement dépouillés d'eau, ce qui expliquerait la rapide élévation de température qu'on a observée à la fin de l'expérience.

Lorsqu'on soumet à la distillation de l'eau saturée d'acide valérianique, les premiers produits condensés contiennent d'abord environ 13 pour 100 de leur volume d'acide valérianique surnageant. Cette proportion va constamment en diminuant, et lorsque la température d'ébullition, qui commence vers 99°,7, s'est élevée jusqu'à 100 degrés, l'eau qui reste dans la cornue ne contient plus alors que des traces d'acide valérianique et représente plus des deux tiers du volume primitif du liquide.

Lorsqu'on voudra distiller un mélange d'eau et d'acide valérianique, il pourra se présenter trois cas :

Ou bien on aura une dissolution aqueuse d'acide;

Ou bien il s'agira d'acide tenant de l'eau en dissolution;

Ou bien, enfin, les deux liquides, superposés, représenteront la réunion des deux cas précédents.

Dans le premier cas, il suffira, pour en extraire la majeure partie de l'acide valérianique, de distiller jusqu'à ce qu'il cesse de se former une pellicule à la surface du liquide condensé, puis de séparer la couche surnageante. Lorsqu'on aura poussé la distillation jusqu'au tiers, le résidu pourra être rejeté comme ne contenant plus rien à extraire. Ce qui reste du premier tiers, après la séparation de l'acide surnageant, est une dissolution comparable à celle sur laquelle on a opéré, et qui pourrait être traitée de la même manière.

Dans le deuxième cas, la température initiale, peu différente de 100 degrés, s'élève d'abord lentement, puis ensuite plus rapidement, à mesure que diminue la proportion d'eau primitivement contenue dans l'acide. Ici encore on obtient, au début, deux couches, dont l'inférieure est de l'eau saturée d'acide, et dont la supérieure, formée d'acide plus ou moins aqueux, s'accroît proportionnellement,

d'autant plus que la température s'élève davantage, jusqu'à ce que l'acide soit trop concentré pour abandonner l'eau qu'il contient.

Ce qu'il y a de mieux à faire dans le troisième cas, c'est de séparer d'abord les deux couches et de les traiter séparément.

Revenons maintenant à notre acide valérianique rectifié une première fois. S'il forme deux couches, nous en séparerons d'abord la couche inférieure, qui sera de l'eau saturée d'acide et qu'on pourra traiter à part ou employer à faire des valérianates, et l'on soumettra la couche supérieure à une distillation fractionnée dans laquelle on mettra d'abord à part tout ce qui passera au-dessous de 125 degrés, puis ce qui se condensera entre 125 et 175 degrés, réservant ce qui, à 175 degrés, restera dans la cornue.

Par une reprise méthodique des deux premiers produits, on en pourra retirer encore une quantité notable d'acide bouillant au-dessus de 175 degrés.

En reprenant plusieurs fois de suite ce dernier liquide avec la précaution de mettre de côté, à chaque reprise, les premiers et les derniers grammes qui passent, on obtient bientôt un liquide limpide, bouillant régulièrement à 178 degrés sous la pression moyenne de 760 millimètres : c'est l'acide valérianique monohydraté, le seul hydrate qui résiste à l'action séparative de la distillation.

Son odeur est assez connue pour que nous n'ayons pas besoin de la spécifier ; toutefois nous devons dire que, pour l'acide valérianique comme pour l'acide butyrique, il nous a semblé que l'odeur est d'autant moins désagréable que l'acide est plus pur.

L'acide valérianique agit sur la lumière polarisée. Cette action se mesure, dans le saccharimètre de Soleil et dans un tube de 20 centimètres de longueur, par une déviation de 5 divisions de l'échelle, dans le même sens que celle du sucre cristallisé.

Cette propriété optique semble inhérente à la molécule amylique. En effet, nous avons observé :

Avec le valérianate amylique, une déviation de 40 divisions dans le même sens ;

Avec le butyrate amylique, une déviation de 8 à 8,5 divisions dans le même sens ;

Avec le valérianate butylique, une déviation d'environ 3 divisions dans le même sens.

L'alcool amylique nous avait donné, dans des recherches antérieures, une déviation de 8,5 divisions en sens inverse des précédentes.

Il est assez remarquable de constater, à cette occasion, que l'eau puisse augmenter l'action de l'alcool amylique.

Cet alcool, saturé d'eau, dévie de 11 divisions dans le même sens que l'alcool anhydre (accroissement de 2,5 à 3 divisions).

La détermination de l'eau contenue dans l'acide valérianique au maximum de condensation a été faite par la méthode des volumes, comme pour l'acide butyrique et pour l'acide propionique, en nous servant d'acide sulfurique titré et d'une dissolution de potasse caustique très-étendue.

La moyenne d'un assez grand nombre de déterminations nous a donné, pour l'équivalent de l'acide valérianique hydraté au maximum de concentration, le nombre 1275,5.

Dans une deuxième série, nous avons trouvé 1274,95, nombre identique avec le nombre 1275 que donne la formule

$$C^{10}H^{9}O^{3}, HO.$$

L'acide valérianique monohydraté a pour densité :

à 0 degré..........	0,947
à 54°,65..........	0,8972
à 99°,9...........	0,8542
à 147°,5...........	0,8095

Si, au moyen de ces données, on calcule de 10 en 10 de-

grés les densités et les volumes, en prenant pour unité, soit le volume à zéro, soit le volume à 178 degrés, on trouve :

Températures.	Densités.	Volumes.	
		$V_0 = 1$	$V_{178} = 1$
0......	0,947	1,0000	0,8246
10......	0,9380	1,0096	0,8325
20	0,9290	1,0194	0,8406
30......	0,9199	1,0294	0,8489
40......	0,9108	1,0397	0,8574
50......	0,9016	1,0503	0,8661
60.	0,8922	1,0613	0,8752
70......	0,8828	1,0727	0,8846
80......	0,8733	1,0844	0,8942
90......	0,8637	1,0964	0,9041
100......	0,8541	1,1088	0,9143
110.	0,8446	1,1212	0,9246
120......	0,8352	1,1338	0,9350
130... ..	0,8258	1,1468	0,9456
140......	0,8165	1,1598	0,9564
150......	0,8071	1,1733	0,9675
160......	0,7978	1,1870	0,9788
170......	0,7884	1,2012	0,9105
178......	0,7809	1,2127	1,000

Nous n'avons pas cru devoir consacrer une partie spéciale de nos recherches à l'étude des valérianates, parce qu'un grand nombre d'entre eux sont depuis assez longtemps connus.

Nous pouvons donc résumer ainsi les résultats de cette nouvelle étude de l'acide valérianique et de ses propriétés :

1° L'acide valérianique obtenu par l'oxydation de l'alcool amylique, amené à son maximum de concentration, bout régulièrement à 178 degrés, sous la pression normale de 760 millimètres.

2° Il a pour densité :

à 0 degré	0,947
à 54°,65	0,8972
à 99°,9	0,8542
à 147°,5	0,8095

3° Il contient 1 équivalent d'eau que la distillation seule ne peut lui faire perdre.

4° En présence de l'eau en excès, il constitue un mélange bouillant assez régulièrement entre 99°,8 et 100 degrés, en fournissant des vapeurs qui, par leur condensation, forment deux couches distinctes, dont l'une, inférieure, est une dissolution aqueuse d'acide valérianique, et dont l'autre, supérieure, est de l'acide valérianique hydraté.

5° Le rapport de ces deux couches, en volumes, est sensiblement constant et égal à celui 23 à 77 ou égal à 0,3, tant qu'il reste dans la cornue un mélange susceptible de se séparer en deux couches distinctes après quelques minutes de repos.

6° L'acide valérianique dévie le plan de polarisation de la lumière dans le même sens que le sucre cristallisé, tandis que l'alcool anhydre le dévie dans le sens inverse [1].

7° Le valérianate butylique le dévie dans le même sens que le sucre, mais un peu moins que l'acide valérianique.

8° Mais c'est surtout le valérianate amylique, qui exerce cette action, dans le même sens, avec le plus d'énergie. Cette déviation équivaut, pour ce composé, à celle d'une dissolution de sucre à 6,6 pour 100.

L'acide valérianique a été employé et l'est encore sous diverses formes dans la thérapeutique, avec des succès assez divers. Ne pourrait-on pas attribuer, au moins en partie,

---

[1] La présence de l'eau en dissolution dans l'alcool amylique a pour effet d'*augmenter* son pouvoir rotatoire d'une manière très-notable, d'un tiers environ.

les divergences de résultats à des différences de pureté des matières employées, surtout s'il s'agit d'acide valérianique obtenu par oxydation. En effet, l'alcool amylique imparfaitement purifié peut contenir en plus ou moins grande proportion les alcools vinique, propylique, butylique, dont l'oxydation donnera naissance aux acides acétique, propionique et butyrique, dont l'action physiologique peut modifier, dans une mesure inconnue aujourd'hui, celle de l'acide valérianique.

Il eût été trop long, à l'occasion de ce travail, de faire un historique des recherches entreprises sur le même sujet avant les nôtres. Nous croyons pouvoir nous borner à rappeler seulement les noms de quelques-uns des chimistes français qui se sont occupés de l'acide valérianique. Ce sont principalement

MM. Chevreul,

Dumas (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, 2e série),

Dumas et Stas,

Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX et t. LXXV, 2e série),

Balard (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, 3e série),

L.-L. Bonaparte,

Personne,

Larocque (*Thèse de Pharmacie*).

En reprenant à part les résidus provenant, soit de la décomposition, par la potasse, de l'éther valéramylique obtenu par oxydation de l'alcool amylique, soit de la rectification de ce même éther, nous avons retiré de ces résidus, par une série méthodique de rectifications, en petites quantités, deux produits liquides distincts, dont le premier, doué d'une odeur assez agréable, distille régulièrement entre

254 et 255 degrés, et pourrait être le triamylène signalé par M. Bauer; l'autre, moins abondant, et par suite moins bien purifié, bout entre 180 et 185 degrés.

Nous les avons remis à M. Cahours, qui s'est occupé avec tant de soin de l'étude des carbures d'hydrogène.

RECHERCHES SUR LA DILATATION ET LA COMPRESSIBILITÉ DES GAZ;

Par M. E.-H. AMAGAT.

Le présent travail est le résumé des recherches sur la dilatation et la compressibilité des gaz qui ont fait l'objet de ma Thèse de doctorat, et de quelques autres que j'ai faites depuis sur le même sujet.

Ces recherches comprennent :

1° Détermination du coefficient de dilatation de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique de degré en degré depuis zéro jusqu'à 250 degrés, par différence avec celui de l'air ;

2° Détermination des écarts de la loi de Mariotte, de degré en degré depuis la température ordinaire jusqu'à 250 degrés pour les gaz : acide sulfureux, acide carbonique, ammoniaque et air ;

3° Recherches sur le cas particulier que présente la compressibilité de l'hydrogène, et étude de l'air jusqu'à 320 degrés ;

4° Expériences relatives à la théorie de la pression intérieure pour expliquer les écarts de la loi de Mariotte ;

5° Quelques expériences pour déterminer la limite du rapport $\frac{pv}{p'v'}$, sous une pression donnée, calcul pour arriver à la détermination de cette quantité avec les données de l'expérience ;

6° Expériences sur l'influence de l'humidité dans la

dilatation des gaz, en séparant le rôle de l'humidité des vases de celui de l'humidité propre au gaz.

J'ai d'abord exposé les méthodes expérimentales aussi brièvement que possible, et j'ai consacré ensuite un chapitre à part à l'examen des résultats des conséquences et des lois qui s'en déduisent.

I. — Expériences sur la dilatation des gaz.

J'ai opéré par trois méthodes; je ne parlerai point des deux premières et ne décrirai que la troisième qui m'a fourni des résultats beaucoup plus concordants que les autres et que j'ai exclusivement adoptée.

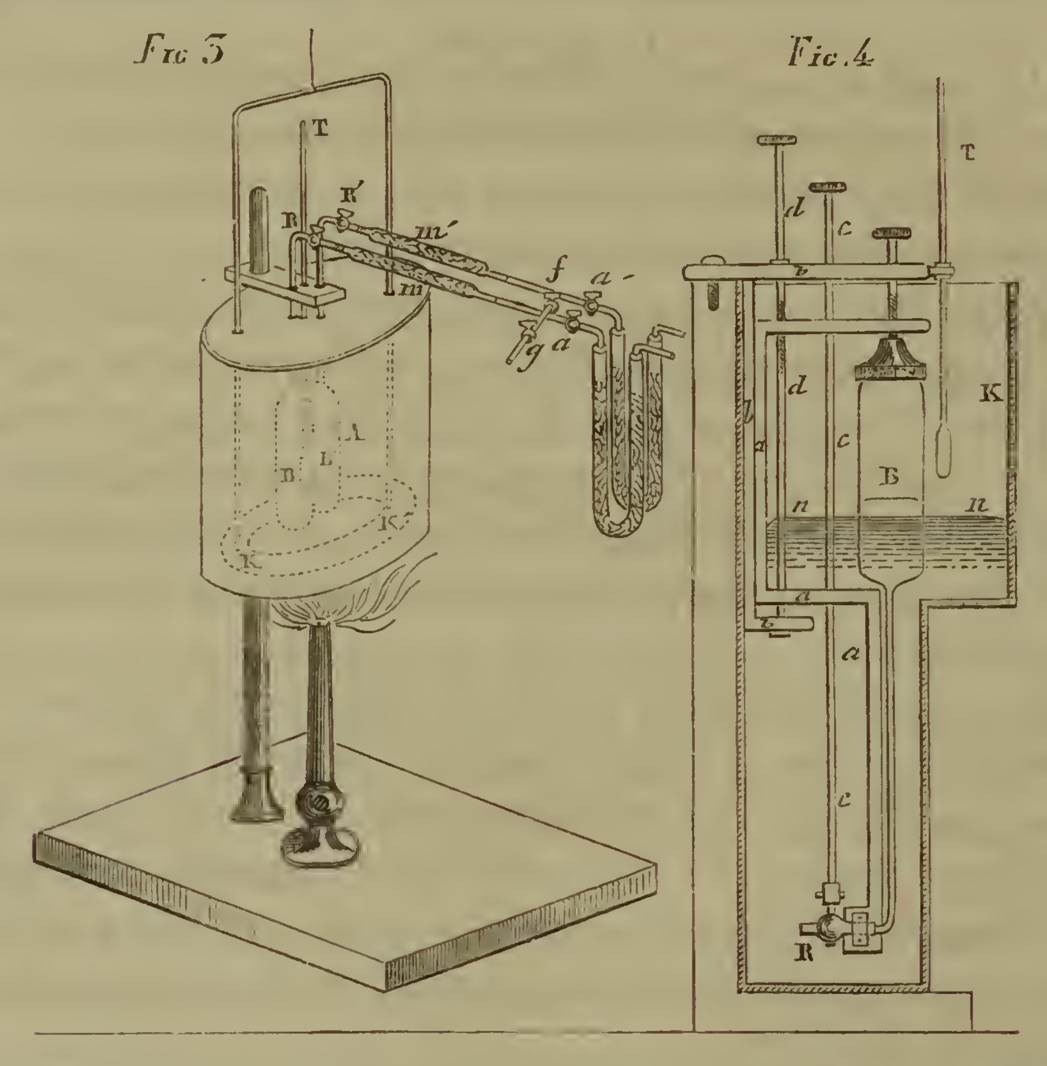
Description de l'appareil et marche des expériences. — L'appareil se compose de deux parties distinctes représentées : l'une en perspective (*fig.* 3), l'autre en coupe (*fig.* 4). Dans le premier appareil, les gaz sont portés à une température élevée ; dans l'autre, ils sont ramenés à une température basse comprise généralement entre zéro et 10 degrés.

A est une chaudière en cuivre rouge remplie d'huile; dans ce bain sont plongés deux cylindres BB', aussi égaux que possible et faits de même verre ; chacun d'eux est prolongé par un tube thermométrique recourbé et terminé par un robinet d'acier travaillé avec soin ; ces deux pièces sont tenues par une double pince en bois portant en même temps la chaudière.

Chacun des robinets RR' est relié par un petit tube en caoutchouc à un tube en verre garni de ponce sulfurique; ces deux tubes sont eux-mêmes mastiqués dans un double T en cuivre portant quatre robinets a, a', f, g ; enfin les robinets a et a' correspondent chacun avec une série d'appareils à dessécher les gaz ; le robinet g est mis en communication avec une machine pneumatique.

On conçoit très-facilement à la simple inspection de la

figure comment on desséchera d'abord l'appareil en faisant le vide dans les boules et en y laissant rentrer de l'air sec par le robinet a' un grand nombre de fois ; puis comment fermant le robinet f on laissera le cylindre B′ plein d'air, tandis qu'on pourra vider alors B seul et y laisser rentrer par le robinet a le gaz que l'on veut comparer à l'air ; il va sans dire que pendant ce temps le bain d'huile est porté à une température d'au moins 100 degrés.



Ceci fait, on porte le bain d'huile jusqu'à la température à laquelle on veut opérer, 200 degrés par exemple ; on fait fonctionner l'agitateur, et quand on a atteint une température bien stationnaire, on ferme les robinets RR′ et l'on enferme ainsi dans les cylindres des volumes connus d'air et de l'autre gaz sous la pression de l'atmosphère.

J'enlève maintenant les cylindres, je les nettoie et place chacun d'eux dans une pièce telle que abc (*fig.* 4) ;

chacune de ces pièces se compose de deux parties (*aaa*), (*bbb*) reliées entre elles par une tringle D, munies d'un pas de vis et disposées de façon que, en tournant la tringle, la partie supérieure *aaa* monte ou descende dans l'autre, entraînant le cylindre avec elle. Une tringle C qui traverse librement les deux pièces (*aa*), (*bb*) vient s'engager dans la clef du robinet R, que l'on peut ouvrir ou fermer en tournant la tête de la tringle.

Ces deux pièces semblables, dont une seule est représentée dans la figure, sont placées symétriquement dans une boîte en fer fixée à une forte équerre en bois. A la partie supérieure, cette boîte a sa face antérieure K et ses deux faces latérales en glace; elle est remplie de mercure jusqu'en (*nn*) et par-dessus on verse une colonne d'eau.

Les robinets R et R′ sont alors ouverts au moyen des tringles *cc*′, le mercure monte dans les cylindres, les gaz se contractant par le refroidissement; alors, par le jeu des tringles *d*, *d*′, on dispose les ménisques dans un plan horizontal en les amenant sur le fil horizontal d'un cathétomètre ; pendant ce temps un agitateur égalise la température de la colonne d'eau.

Fermons maintenant les robinets R et R′ et nous renfermons dans chaque cylindre les gaz sous la même pression et à la même température, en même temps qu'une certaine quantité de mercure ; enlevons les cylindres, vidons le mercure qu'ils contiennent, pesons-le, et nous aurons tous les éléments nécessaires pour calculer le rapport des coefficients de dilatation des deux gaz entre la température du bain d'huile et celle de l'eau.

Cette seconde opération présente quelques difficultés relativement à l'ouverture des robinets qu'on doit légèrement desserrer sous le mercure avant de plonger les tiges dans le liquide ; enfin, pour éviter la rentrée de la gaîne gazeuse, l'extrémité cylindrique *des robinets est enveloppée d'un petit cylindre* de cuivre amalgamé.

Calcul de l'expérience. — Il suffit de considérer la disposition symétrique des appareils pour voir que, toutes les causes d'erreur affectant de même chacun des cylindres BB', les erreurs se compensent presque exactement. Quant aux parties des tiges qui ne sont pas plongées dans le bain d'huile, la correction peut se faire, et nous allons voir bientôt qu'il n'en peut résulter d'erreur appréciable.

Soient V et V' les volumes des cylindres, y compris les tiges à zéro. Soient v, v' les volumes également réduits à zéro du mercure qui rentre dans les cylindres. Soient T et t les températures des bains d'huile et d'eau, a et a' les coefficients de dilatation des deux gaz entre ces températures.

Désignons par W et W' les volumes des gaz pris à t^0 et par w et w' les volumes exprimant leurs dilatations entre T^0 et t^0.

Puisque W se dilate de w, un même volume W de l'autre gaz se dilaterait d'une quantité w'' égale à

$$w'' = \frac{w' W}{W'}.$$

Or maintenant w et w'' représentent ce dont se dilatent, entre les mêmes limites de température, des volumes de ces deux gaz égaux à W quand la température est t^0.

On aura par conséquent

$$\frac{a}{a'} = \frac{w}{w''} = \frac{w W'}{w' W}.$$

Il faut donc calculer séparément chacune des quantités w, w', W, W' et les remplacer dans la relation précédente.

On arrive ainsi à une relation extrêmement compliquée. Cependant j'ai pu faire voir, au moyen d'un calcul approximatif assez long, qu'en remplaçant cette valeur si compliquée de

$$\frac{w W'}{w' W}$$

par le rapport

$$\frac{(V' - v')v}{(V - v)v'},$$

l'erreur qu'on peut commettre est extrêmement petite. Cependant j'ai généralement fait les corrections, quoique dans la plupart des cas elles m'aient conduit à des différences insignifiantes.

En un mot, comme je l'ai déjà fait remarquer plus haut, la disposition symétrique de l'appareil annule presque complétement les causes d'erreur en affectant également les deux gaz.

Du reste, il est un moyen bien simple de vérifier la valeur de la méthode. Si dans chaque cylindre nous introduisons le même gaz, nous devrons trouver le rapport des coefficients exactement égal à l'unité.

Voici les résultats de quatre expériences dans lesquelles les deux cylindres étaient chargés d'air : en représentant par 0,00367 le coefficient de l'air de l'un des cylindres, j'ai trouvé pour l'autre

0,003667
0,003671
0,003673
0,003673

La moyenne 0,003671 est très-rapprochée de la vérité.

Voici encore comme exemple une série de dix expériences donnant le coefficient de l'acide sulfureux entre 10 et 250 degrés :

0,003802
0,003802
0,003798
0,003796
0,003799
0,003803
0,003801
0,003802
0,003791
0,003790

La moyenne est égale à 0,0037982.

J'ai ainsi déterminé le coefficient de l'acide sulfureux de 10 à 60 degrés, de 10 à 100, à 150, à 200 et 250 degrés, et de même pour l'acide carbonique en partant de zéro.

Voici mes résultats :

AIR : 0,00367.			
ACIDE SULFUREUX.		ACIDE CARBONIQUE.	
De 10° à 60°.....	0,003904	De 0° à 50°......	0.003714
De 10 à 100.....	0,003863	De 0 à 100......	0,003711
De 10 à 150.....	0,003832	De 0 à 150......	0,003706
De 10 à 200.....	0,003812	De 0 à 200......	0,003704
De 10 à 250.....	0,003798	De 0 à 250......	0,0037028

Avec ces nombres j'ai déterminé, au moyen de courbes, les coefficients de dilatation pour chaque degré.

En voici le tableau :

AIR : 0,00367.			
ACIDE SULFUREUX $\frac{dv}{dt}$.		ACIDE CARONIQUE $\frac{dv}{dt}$.	
Entre 0° et 10°.....	0,00413	A 0°.......	0,003724
A 25.....	0,00394	A 25...........	0,00
A 50.....	0,003846	A 50...........	0,003704
A 100.....	0,003757	A 100...	0,003695
A 150	0,003718	A 150..	0,003690
A 200.....	0,003695	A 200....	9,003687
A 250.....	0,003685	A 250...........	0,003682

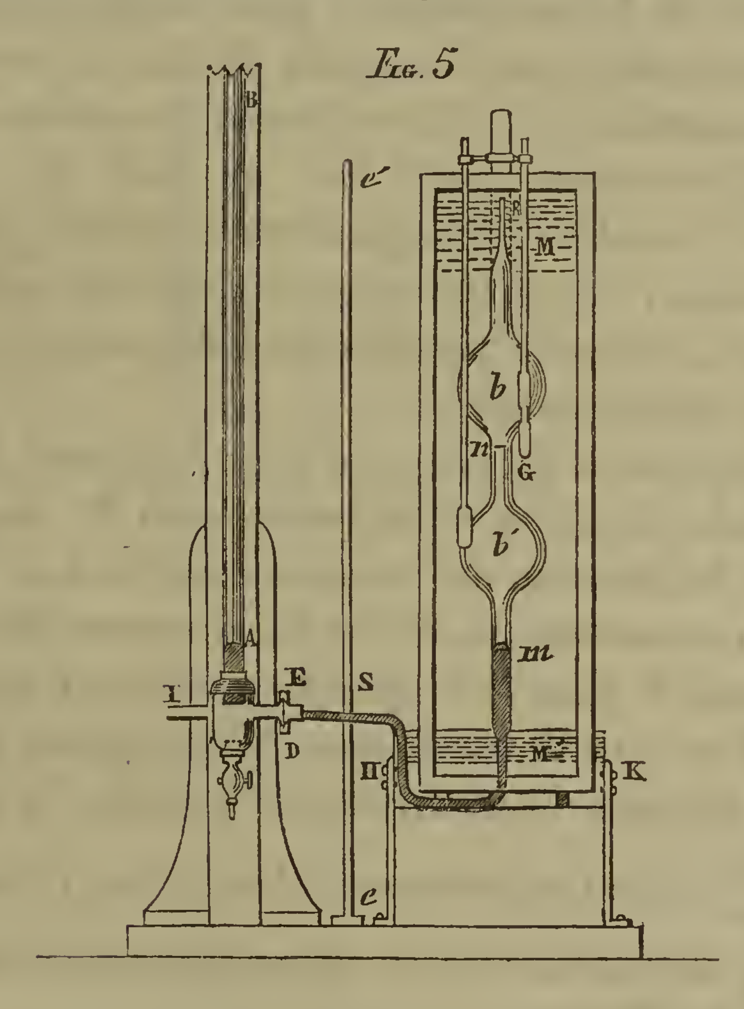
II. — Expériences sur la compressibilité des gaz.

Première méthode.

Par cette méthode, j'ai opéré à la température ordinaire et à 100 degrés.

Le même appareil est celui que j'ai employé dans mes expériences sur la pression intérieure, dont je parlerai plus loin.

Cet appareil est représenté (*fig.* 5).



Le tube manométrique EGR a $0^{m},45$ de hauteur; mais, pour rendre le procédé plus sensible, j'ai soufflé deux boules de 60 centimètres cubes qui permettent d'opérer ainsi sur une assez grande masse de gaz.

HK est une cuvette en fer pleine de mercure ; un parallélépipède à faces en glace repose sur deux traverses en fer fixées au fond de la cuve ; ce prisme est rempli d'eau,

et une vis qui n'est pas figurée dans le dessin permet de rendre bien verticale sa face antérieure. Le tube manométrique est raccordé en ED par une jointure à collier à une pièce en fer portant un robinet C et un long tube vertical AB.

I est une tubulure par laquelle on refoule le mercure dans l'appareil.

Supposons maintenant l'appareil nettoyé, desséché et monté : il faut d'abord le charger du gaz à étudier. Pour cela je remplis l'appareil de mercure jusqu'à l'extrémité de la pointe R du manomètre ; puis, mettant cette pointe en communication avec la source de gaz au moyen d'un tube en caoutchouc, je laisse écouler le mercure jusqu'à ce que le ménisque arrive sur un trait *m*. Alors on commence à rendre la température uniforme par le jeu d'un agitateur, et, quand cette température est devenue stationnaire, on ferme la pointe au chalumeau et l'on prend la pression au baromètre.

On refoule alors du mercure dans l'appareil jusqu'à ce que le ménisque atteigne un second trait R' : on prend la différence des niveaux du mercure dans les deux branches avec le cathétomètre ; on lit les températures des thermomètres placés le long de la grande branche et dans le bain d'eau, et l'on consulte de nouveau le baromètre. On a alors toutes les données nécessaires pour calculer la valeur du rapport $\frac{pv}{p'v'}$, à la température du bain d'eau ; l'expérience se conduit absolument de la même façon quand on opère dans l'eau bouillante.

Je me dispenserai d'entrer dans les détails relatifs aux corrections, au jaugeage du manomètre, etc., qui n'offrent rien de particulier. Voici le tableau des résultats, ils sont tous relatifs à une réduction du gaz à un volume moitié

Chacun des résultats de ce tableau est la moyenne d'au moins trois ou quatre expériences.

	TEMPÉRATURE.	PRESSION initiale.	$\frac{pv}{p'v'}$.		TEMPÉRATURE.	PRESSION initiale.	$\frac{pv}{p'v'}$.
1re série sur SO^2..	15°,3	69,253	1,0188	1re série sur CO^2..	8°,5	71,537	1,0061
	98,4	69,255	1,0057		98,1	71,053	1,0026
	98,5	93,258	1,0078		"	"	"
2e série sur SO^2...	15,8	69,221	1,0182	2e série sur CO^2...	9,0	72,055	1,0064
	97,8	69,283	1,0051		98,4	72,100	1,0021
1re série sur AzH^8.	7,7	70,580	1,0125	1re série sur l'air.	7,2	72,560	1,0010
	98,8	70,500	1,0048		98,4	72,512	1,0001
2e série sur AzH^3.	6,1	70,219	1,0129	2e série sur l'air..	97,5	71,458	0,9998
	98,4	70,354	1,0051		"	"	"
	98,8	92,383	1,0062		"	"	"

Deuxième méthode.

L'appareil que je vais décrire maintenant m'a servi depuis la température ambiante jusqu'à 250 degrés.

Le manomètre porte, comme celui de l'appareil précédent, deux boules B, B', de 50 centimètres cubes; il est divisé depuis la boule B jusqu'à B' en demi-millimètres de longueur, il a été jaugé, et une table de jaugeage a été dressée. En M est un trait à partir duquel on compte le volume de la boule inférieure; la boule supérieure est terminée par une tige thermométrique, à l'extrémité de laquelle est mastiqué un robinet en acier R.

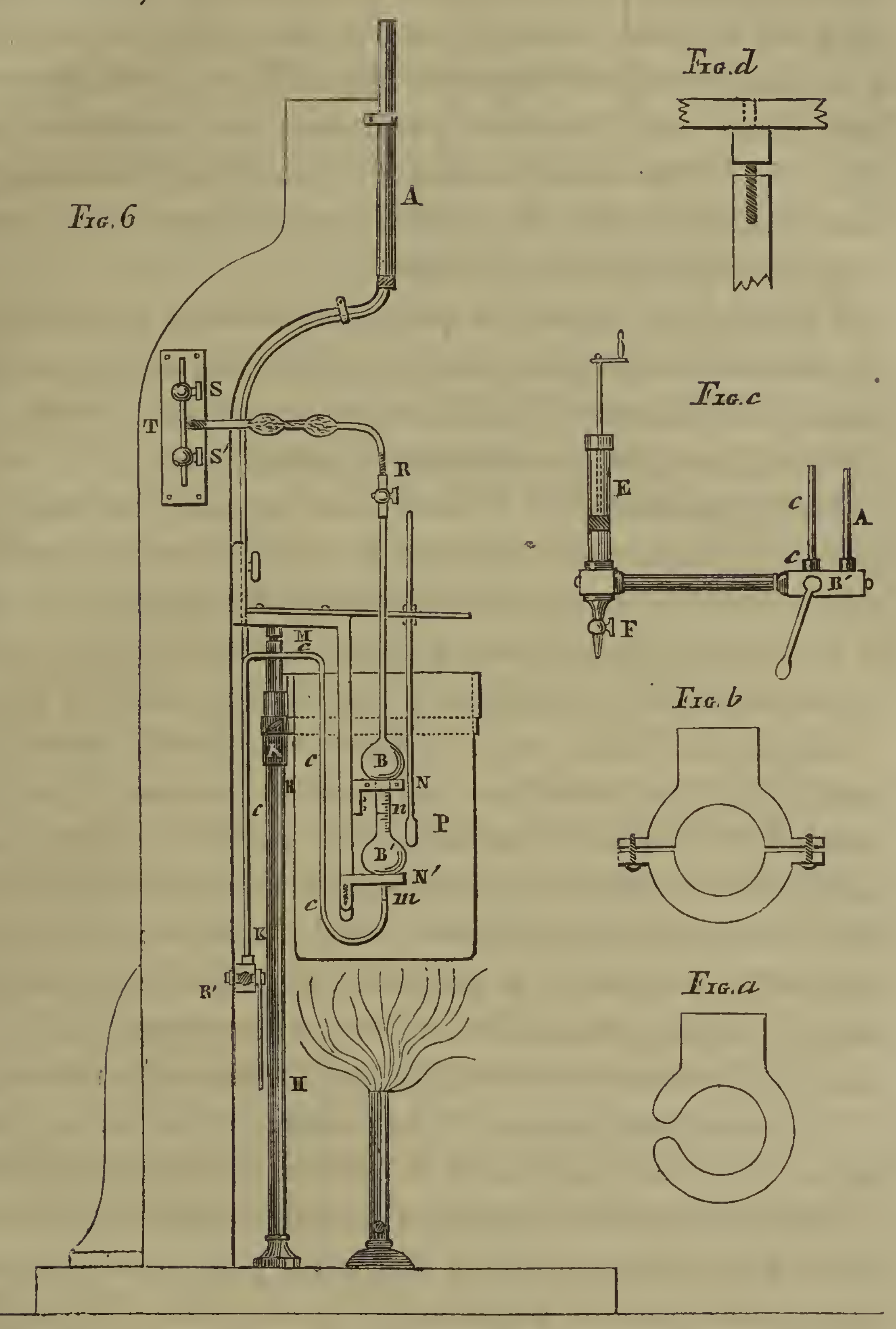
Ce robinet communique avec un T en cuivre portant deux robinets S, S', par l'intermédiaire d'un tube à ponce sulfurique, raccordé par deux caoutchoucs. La boule B' inférieure est prolongée par un tube thermométrique, recourbé deux fois sur lui-même, et dont l'extrémité est mastiquée dans l'une des tubulures d'une pièce en fer K que j'ai figurée à part, vue de face (*fig.* C).

Le manomètre est porté par une forte pièce en fer forgé (MM), au moyen de deux colliers N, N'. Le collier inférieur N' est mobile; on règle sa hauteur d'après l'écartement des boules B, B'. J'ai représenté ces pièces à part (*fig. a* et *fig. b*) Il suffit d'en voir le dessin pour en comprendre l'usage.

La pièce (MM) est fixée à un montant en bois par une forte vis V passant dans un trou rectangulaire qui permet de régler la hauteur du manomètre.

La pièce en fer K porte deux tubulures dans l'une desquelles est mastiqué le tube C, dans l'autre est mastiqué aussi un tube d'un petit diamètre qui s'élève en suivant la forme du montant de bois auquel il est fixé, et qui se termine en A à sa partie supérieure par une portion droite, formant le prolongement de la ligne du manomètre

et ayant un diamètre égal à celui du tube en verre entre les boules B, B′.



Un robinet à trois voies R′ est placé sous la tubulure C, E est une petite pompe servant à refouler du mercure dans l'appareil, F un robinet par lequel on peut faire écouler ce mercure.

Enfin P est une chaudière cylindrique en cuivre rouge, remplie d'huile ; elle est portée par une colonne en fer H ; on peut la faire glisser le long de cette colonne et la fixer à une hauteur quelconque au moyen d'une vis K; la partie supérieure de la colonne porte une vis dessinée à part (*fig. d*), la tête de cette vis porte une tige cylindrique qui vient s'engager dans la pièce M; cette disposition donne à l'appareil une grande stabilité.

La chaudière porte à la partie supérieure une gouttière circulaire dans laquelle se déverse l'huile pendant sa dilatation. Un agitateur qui n'est pas représenté rend uniforme la température du bain d'huile.

Enfin les robinets S, S′ du T sont en communication, le premier avec la source du gaz, le second avec une machine pneumatique ; on conçoit dès lors qu'il sera facile de faire le vide dans l'appareil et d'y laisser rentrer le gaz à étudier ou même de faire traverser le tout par un courant de gaz.

Supposons donc, pour abréger, l'appareil desséché et rempli du gaz à étudier ; je tourne le robinet R′ de manière à établir la communication entre la pompe et le manomètre seulement, je refoule le mercure qui, suivant les contours du tube, arrive sur le trait M; alors je fais monter la chaudière, je porte le bain d'huile à la température voulue; quand elle est devenue stationnaire, l'agitateur fonctionnant continuellement, je ferme le robinet R.

Je tourne maintenant R′ de manière à mettre en communication la pompe avec la grande branche, seulement, je refoule le mercure jusqu'en A ; alors, tournant R′ de manière à faire communiquer toutes les parties de l'appareil, le mercure descend, traverse (*cc*) et comprime le gaz ; finalement on règle le niveau du mercure en A sur un trait marqué d'avance et qui correspond à peu près à la hauteur qui doit réduire le volume du gaz à moitié.

On ramène alors très-exactement la température du bain qui a généralement un peu descendu à ce qu'elle était

d'abord et, quand elle est devenue de nouveau stationnaire, on tourne R′ de manière à isoler complétement le manomètre.

Alors un aide fait descendre la chaudière le long de la colonne en fer jusqu'à ce que l'opérateur, qui suit ce mouvement dans la lunette d'un cathétomètre, aperçoive le ménisque au-dessus du couvercle de la chaudière ; l'aide fixe alors la chaudière en serrant la vis K, l'observateur lit rapidement le volume tout en disposant le fil du cathétomètre sur le ménisque, il vise ensuite le ménisque dans la grande branche pour avoir la différence des hauteurs et consulte le baromètre ; l'expérience est alors terminée.

Une des plus grandes difficultés de l'expérience est d'obtenir des températures exactement stationnaires pendant un temps assez long ; je suis arrivé à pouvoir amener le bain d'huile à telle température stationnaire que je veux, à une fraction de dixième de degré près, pendant un temps plus que suffisant pour opérer.

Examinons maintenant les corrections des hauteurs de mercure relativement à leur température ; il suffit de jeter les yeux sur l'appareil pour voir que cette correction extrêmement compliquée doit atteindre des valeurs considérables quand on opère à des températures un peu élevées, et qu'il puisse en résulter des erreurs presque aussi considérables que les écarts qu'il s'agit de déterminer. J'ai d'abord songé à tourner la difficulté en comprimant à la fois dans un appareil double l'air et un autre gaz, et à prendre ainsi les écarts de ce dernier par comparaison avec ceux de l'air ; mais j'ai été arrêté par la complication et l'extrême fragilité de l'appareil. Cependant, en examinant attentivement la marche des thermomètres placés dans les différentes parties de l'appareil, j'ai bientôt reconnu que, dans toutes les expériences dans lesquelles la température du bain d'huile est la même, les thermomètres finissent par atteindre une température stationnaire à peu près

toujours la même; dès lors j'ai pensé qu'au lieu d'opérer en même temps sur deux gaz il me suffirait d'opérer successivement sur chacun d'eux dans des conditions identiques : c'est ce que j'ai fait. J'ai pris l'air comme point de comparaison et j'ai déterminé les écarts de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique en considérant ceux de l'air comme nuls depuis 100 degrés.

Il est facile de s'assurer par un calcul très-simple que l'erreur commise sur les premiers ne change pas sensiblement les résultats par différence quand cette erreur affecte à la fois les deux gaz. En effet, si l'on appelle E cette erreur, on trouve que la différence des deux écarts est erronée d'une quantité égale à

$$2H(P - P')\left(\frac{1}{PP'} - \frac{1}{PP' + (P + P')E + E^2}\right),$$

H étant la pression atmosphérique, P et P′ les pressions nécessaires pour réduire à moitié les volumes des deux gaz.

Le calcul numérique conduit à une valeur de l'expression précédente à peu près égale à 0,000015 en moyenne.

Je ferai remarquer que les corrections à faire pour la tension de vapeur du mercure rentrent dans les erreurs de pression que je viens d'examiner.

Enfin il y a encore une cause d'erreur qui pourrait être grave si l'on n'opérait que sur un gaz : c'est celle qui provient de ce que la tige thermométrique qui porte le robinet R est en partie en dehors du bain d'huile, mais il est facile de s'assurer par le calcul que la différence des écarts n'en est pas sensiblement affectée. En effet, en désignant par V et V′ les volumes initiaux et finaux des gaz, a et a' leurs coefficients de dilatation, on trouve, pour l'erreur commise sans faire de corrections,

$$\frac{P(V - V')vat}{P'(V'^2 + V'vat)} - \frac{P(V - V'\ va't}{P''(V'^2 + V'va't)}.$$

v est le volume de la tige hors du bain, P′ et P″ les pressions finales et P la pression initiale pour chaque gaz.

Le calcul numérique fait voir que l'erreur n'affecte pas les unités décimales du cinquième ordre.

J'ai retrouvé à 100 degrés et à la température ambiante les résultats obtenus avec le premier appareil.

Voici l'ensemble des résultats de ces deux séries d'expériences. Chacun des nombres qui figurent au tableau est la moyenne d'au moins dix expériences, souvent de beaucoup plus, surtout pour les températures élevées.

La pression initiale a été en moyenne 70 centimètres, pression atmosphérique ordinaire du lieu où ces expériences ont été faites.

VALEURS DE $\frac{pv}{p'v'}$.			
ACIDE SULFUREUX.		ACIDE CARBONIQUE.	
A 15°	1,0185	A 8°	1,0065
A 50	1,0110	A 50	1,0036
A 100	1,0054	A 100	1,0023
A 150	1,0032	A 150	1,0014
A 200	1,0021	A 200	1,0008
A 250	1,0016	A 250	1,0006

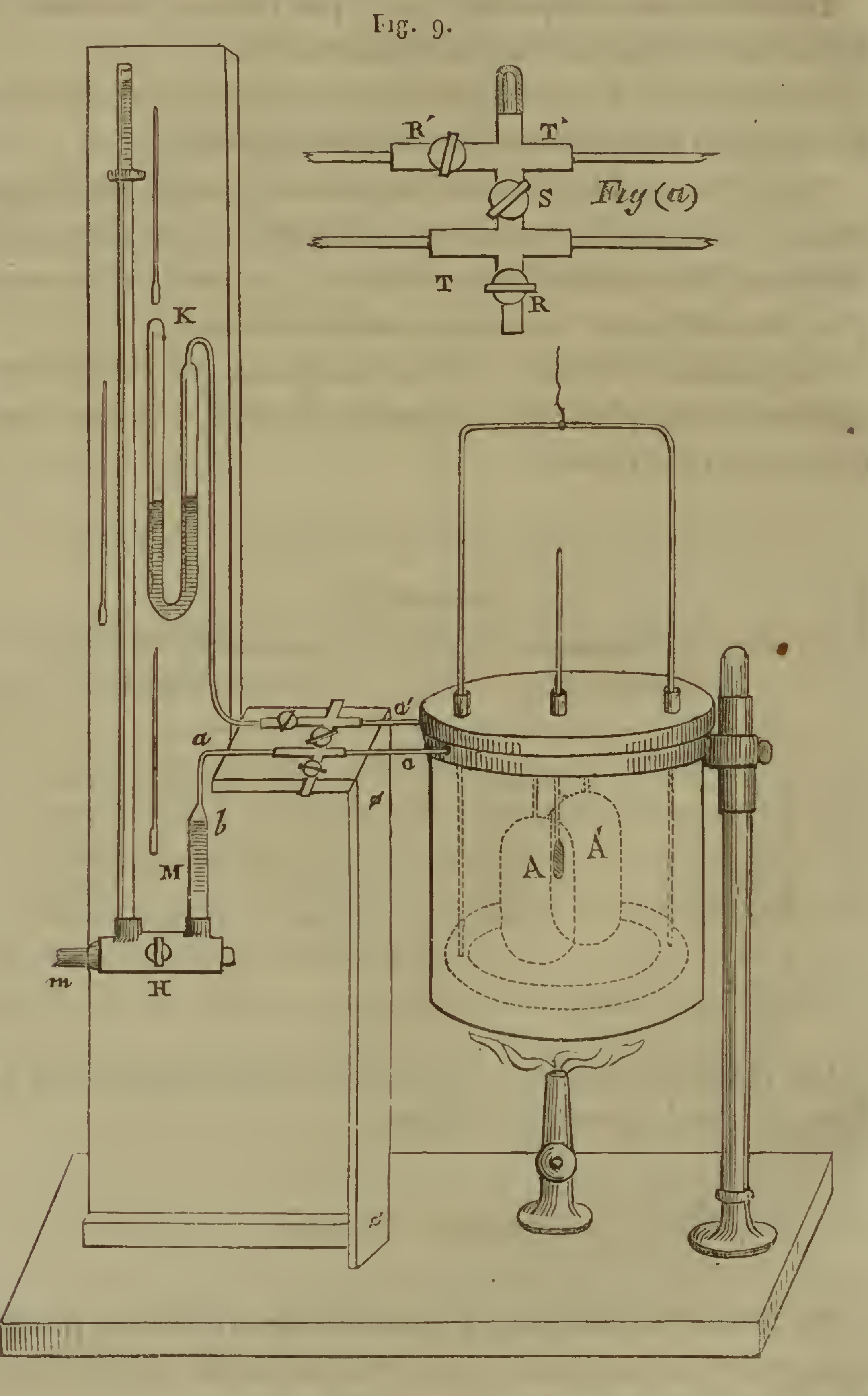
Les résultats relatifs à l'air et à l'ammoniaque ont été donnés dans le premier tableau.

Troisième méthode.

On trouvera plus loin, à l'examen des résultats, les raisons qui m'ont conduit à faire ces nouvelles expériences. Le principe de la méthode que j'ai employée et que je vais décrire a été indiqué par M. Regnault

Deux cylindres, A, A′ (*fig.* 9), terminés par des tiges très-fines aa', sont reliés par une pièce en fer dessinée à part

Fig. 9.



(*fig. a*). Cette pièce est formée par deux doubles T, T et T′ réunis par un robinet S. Le robinet R que porte T com-

munique d'abord avec une machine pneumatique, et R' avec un manomètre tronqué K; le tube *a* prolongé de l'autre côté de T communique avec un manomètre à air libre M; la pièce en fer qui joint les deux branches de ce manomètre porte un robinet H, et la branche M est mise en communication avec une pompe à mercure; enfin les deux cylindres AA' sont plongés dans un bain d'huile dont la température est maintenue constante et rendue uniforme par un agitateur.

Pour opérer, je commence par ouvrir les robinets R, R', S, je ferme H et je fais le vide dans les deux cylindres; alors je ferme S, et, enlevant la machine pneumatique qui laisse rentrer le gaz à étudier dans le cylindre A, le cylindre A' reste vide.

J'ouvre le robinet H, et je comprime dans A le gaz, jusqu'à une pression de deux atmosphères, et, au moyen de la pompe à mercure, je ramène le niveau dans la petite branche sur un trait très-fin *b*; après avoir estimé la pression au manomètre M, je ferme de nouveau le robinet H, puis j'estime le vide au baromètre tronqué et je ferme R'. J'ouvre alors S, le gaz se répand dans les deux cylindres, la pression retombe à peu près à une atmosphère; au moyen de la pompe, je fais descendre le niveau du mercure dans la grande branche un peu au-dessous du trait *b*, j'ouvre H, je ramène enfin le niveau du mercure dans la petite branche sur le trait et prends la différence de niveau dans les deux branches; il n'y a plus maintenant qu'à prendre la pression barométrique et l'on aura toutes les données nécessaires pour calculer le rapport $\frac{pv}{p'v'}$ à la température du bain d'huile.

J'ai à peine besoin d'ajouter que l'observateur doit mettre tous ses soins à obtenir dans les deux phases de l'expérience une température rigoureusement égale et en même temps uniforme.

Il y aurait lieu de faire une correction, relativement au volume du gaz contenu dans la partie des tiges non plongées dans le bain d'huile; mais j'ai pu éviter cette correction au moyen de l'artifice suivant :

Supposons, pour simplifier, les deux cylindres rigoureusement égaux, et, dans le cylindre A′, le vide parfait; admettons de plus que le volume de la tige a', depuis le bain d'huile jusqu'aux robinets S et R′, soit égal à celui de la tige a depuis le bain jusqu'au robinet S et au trait b, et soit V ce volume commun. Dans la première phase de l'expérience le gaz de la tige a est à la pression 2P, il occupe 1 volume V et il n'y a rien dans la tige a'; dans la seconde phase de l'expérience il y a du gaz dans les deux tiges à la pression P et son volume est 2V. C'est donc la même masse de gaz qui est toujours en dehors du bain et dès lors la masse de gaz sur laquelle on opère dans les cylindres est aussi constante. Je suppose, il est vrai, que la loi de Mariotte s'applique au gaz des tiges; mais il est évident que cela est parfaitement permis, le volume des tiges n'étant qu'une fraction très-petite du volume total.

Pour réaliser plus facilement cette disposition expérimentale, l'une des branches de T′ porte un petit tube en verre dont le volume est calculé de manière à compléter celui de la tige a'.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

1° *Air.*

A 248°	$\frac{pv}{p'v'}=$	1,00021	Moyenne...	1,00026
A 251	»	1,00013		
A 247	»	0,99980		
A 250	»	1,00090		
A 320	»	1,00037	Moyenne...	1,00018
A 320	»	1,00000		

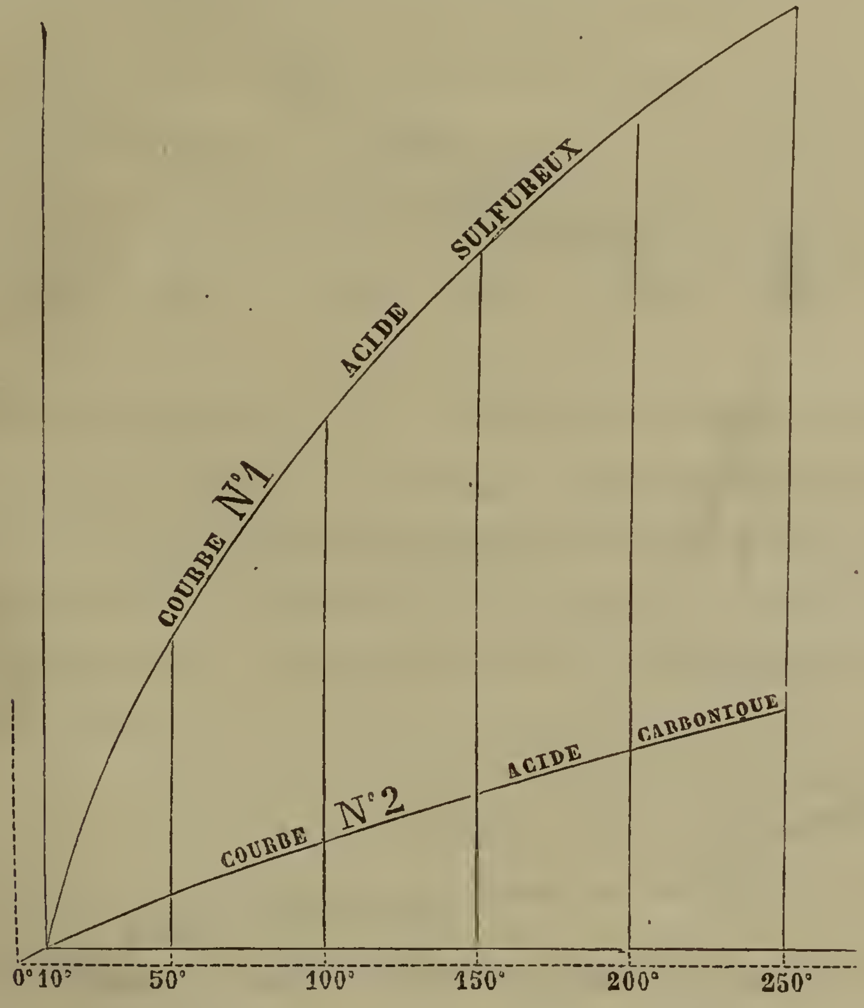
2° *Hydrogène.*

A 250°	$\frac{pv}{p'v'}$	$= 0,99994$	Moyenne...	0,99986
A 252	»	1,00009		
A 249	»	0,99960		
A 250	»	0,99984		

III. — Construction des courbes.

Toutes ces courbes, sauf la courbe (n° 7), étant d'une construction très-simple, leurs ordonnées se calculent avec les résultats de l'expérience par les calculs les plus élémentaires ; je me dispenserai d'entrer ici dans les détails relatifs à ces calculs.

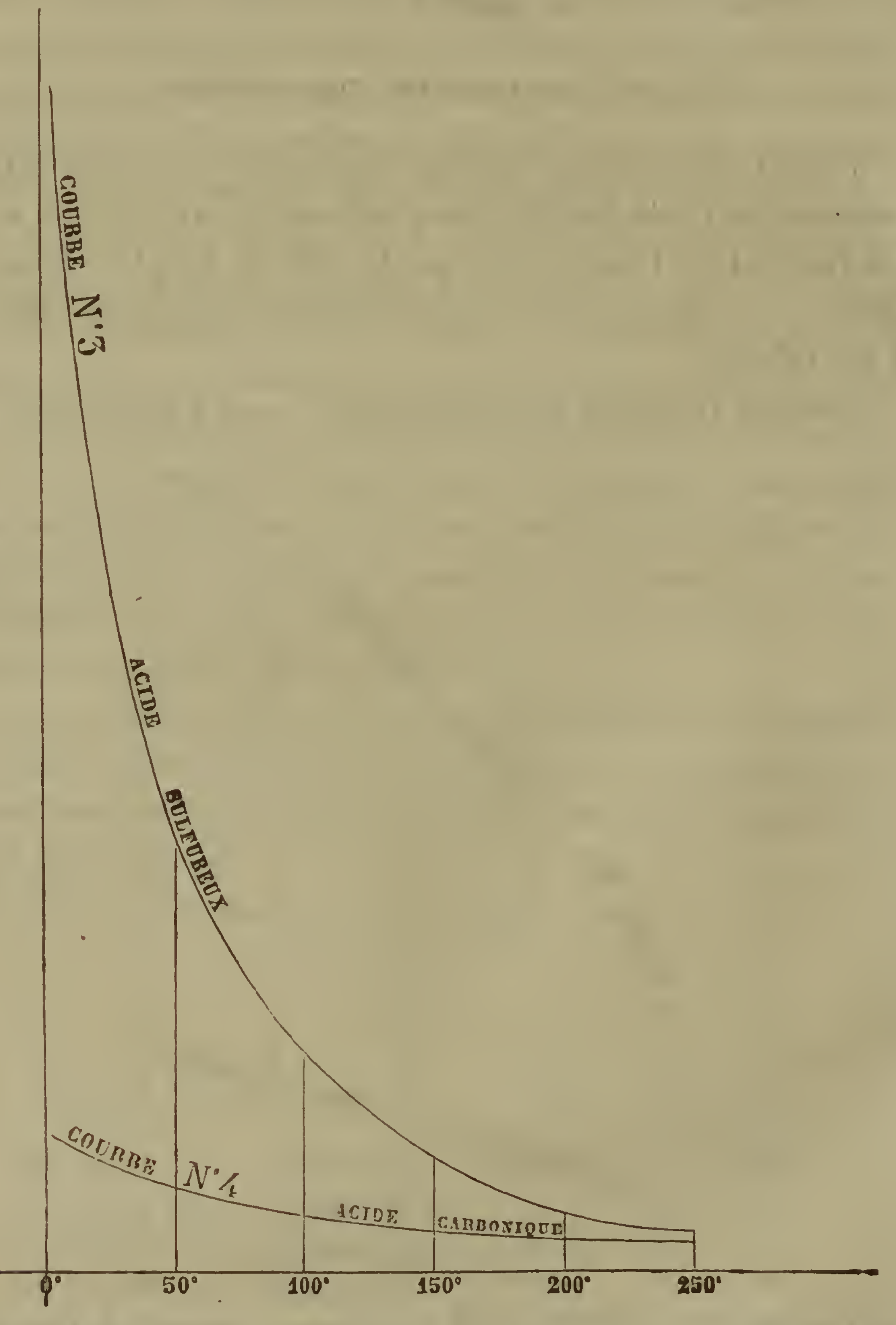
Courbes relatives à la dilatation. — La courbe (n° 1)



représente les différences des volumes occupés à chaque température par des masses d'air et d'acide sulfureux qui

à 10 degrés ont été prises sous même volume. Les températures sont portées sur l'axe des abscisses et les différences de volumes sur les ordonnées correspondantes. Les volumes des gaz à 10 degrés sont supposés égaux à l'unité.

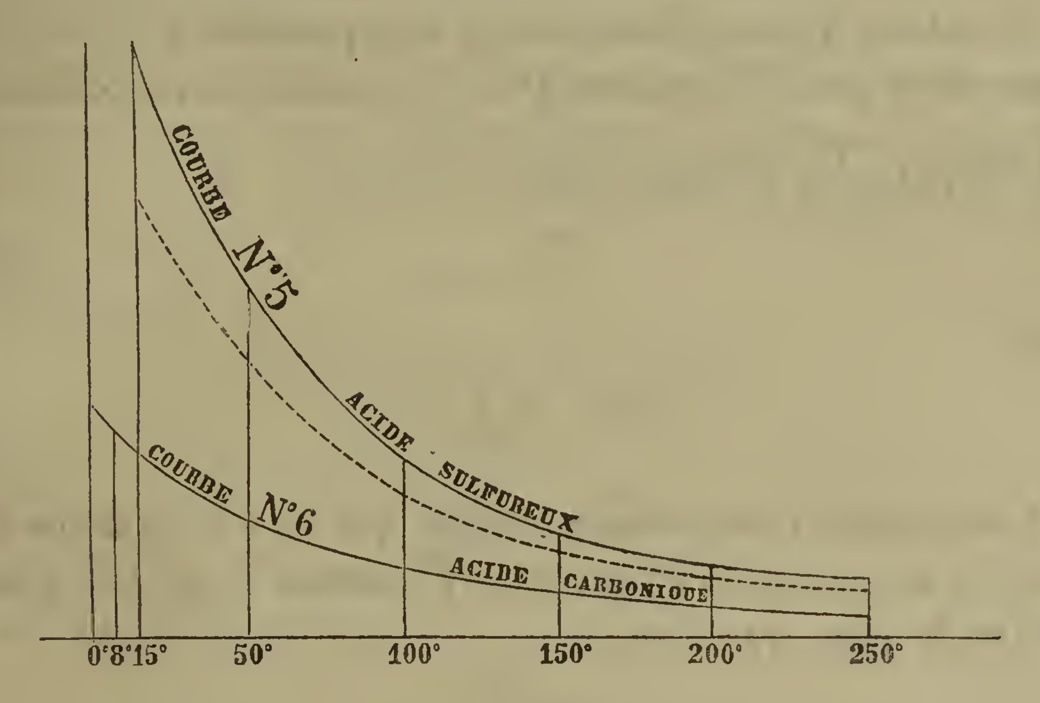
La courbe (n° 2) est l'analogue pour l'acide carbonique.



Je me suis servi de ces courbes pour construire celles (n° 3 et n° 4) qui donnent de degré en degré les coefficients valeurs

limites de $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ pour l'acide sulfureux et l'acide carbonique. Les ordonnées représentent les différences entre ces coefficients et celui de l'acide pris comme unité et représenté constamment par le nombre 0,00367.

Courbes relatives à la compressibilité. — Écarts depuis zéro jusqu'à 250 *degrés.* — Les courbes (5 et 6) donnent pour chaque degré les écarts de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, comptés sur les ordonnées.



Limite du rapport $\frac{pv}{p'v'}$. — Quand on comprime un gaz de manière à réduire son volume à moitié, l'écart correspondant n'est qu'un écart moyen; car il est évident que, la compressibilité croissant avec la pression, ce sont les dernières parties de la compression qui contribuent le plus à produire l'écart.

Ce fait est analogue à celui qui se passe pendant la dilatation : on sait parfaitement distinguer le coefficient moyen entre zéro et 100 degrés, par exemple, tel qu'on l'a déterminé jusqu'ici, et la limite du rapport $\frac{dv}{dt}$ pour chaque température, limite qui n'avait été déterminée pour aucun gaz avant mes expériences, et dont les courbes précédentes

donnent les valeurs à toutes les températures comprises entre zéro et 250 degrés pour l'acide carbonique et l'acide sulfureux.

Revenons à la compressibilité; il s'agit de déterminer la limite du rapport $\frac{pv}{p'v'}$ à une température et sous une pression donnée, c'est-à-dire ce que serait ce rapport pour une réduction de volume à moitié si la compressibilité restait la même pendant toute la compression.

Soit donc V un volume de gaz à la pression P, V′ le volume de ce gaz à la pression P′ et ε la valeur correspondante du rapport $\frac{pv}{p'v'}$. Nous avons

$$\frac{PV}{P'V'} = \varepsilon,$$

d'où

$$V' = V\frac{P}{\varepsilon P'}.$$

Comprimons maintenant ce gaz, qui est à la pression P′, jusqu'à une pression P″ qui soit à P′ comme P′ est à P, c'est-à-dire de sorte que l'on ait

$$P'' = \frac{P'^2}{P};$$

le volume V″ sera donné par la proportion

$$\frac{V''P''}{V'P'} = \varepsilon,$$

si l'on suppose ε constant. En remplaçant P″ et V′ par leurs valeurs trouvées plus haut, il vient

$$V'' = V\left(\frac{P'\varepsilon}{P}\right)^2;$$

de même, pour une pression P‴ qui soit à P″ comme P″ est à P′, on aurait

$$P''' = \frac{P'^3}{P^2}$$

et

$$V''' = V\left(\frac{P'\varepsilon}{P}\right)^3,$$

et, en général,

$$(1) \qquad P_n = \frac{P'^n}{P^{n-1}}$$

et

$$(2) \qquad V_n = V = \left(\frac{P}{P'\varepsilon}\right)^n.$$

Supposons maintenant que nous ayons déterminé par l'expérience la valeur de ε, la pression P' étant beaucoup plus petite que $2P$, et déterminons n, de telle sorte que P_n soit égal à $2P$: il suffit pour cela dans la formule (1) de faire $P_n = 2P$.

On obtient

$$2P = \frac{P'^n}{P^{n-1}} = P' \times \left(\frac{P'}{P}\right)^{n-1},$$

d'où

$$\left(\frac{P'}{P}\right)^{n-1} = \frac{2P}{P'},$$

d'où l'on tire facilement

$$n = \frac{\log(2)}{\log P' - \log P}.$$

Si maintenant dans la formule (2) nous remplaçons n par cette valeur, nous obtenons le volume V_n qu'occuperait le gaz à la pression $2P$, si pendant toute la compression la compressibilité fût restée la même qu'entre P et P'; on a ainsi

$$V_n = V\left(\frac{P'}{P'\varepsilon}\right)^{\frac{\log 2}{\log P' - \log P}}.$$

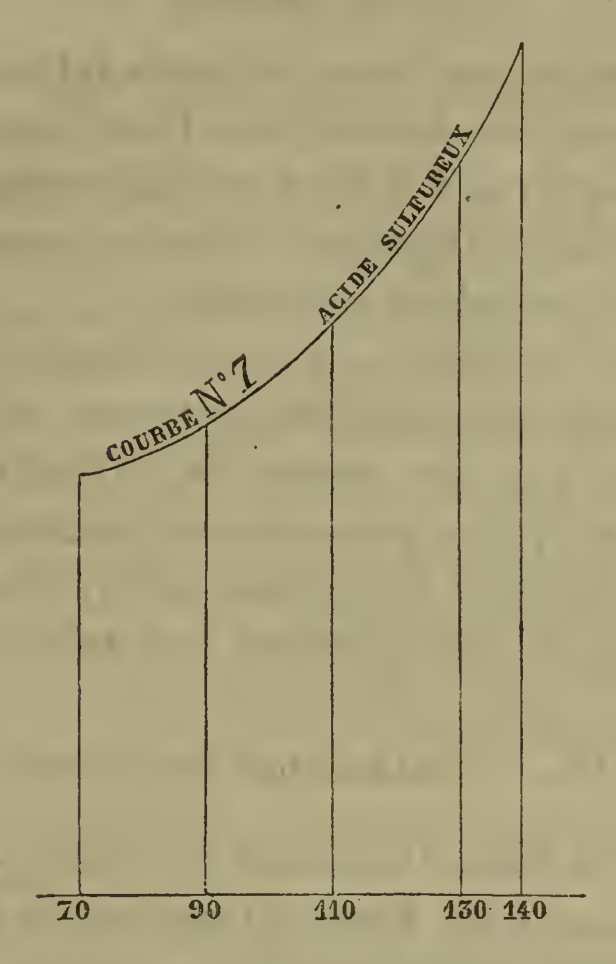
Ce volume permet de calculer la valeur correspondante de $\frac{PV}{2PV_n}$ et par conséquent l'écart correspondant.

Voici les résultats donnés par l'expérience et ceux qu'on

en déduit par la formule précédente. Je me suis dispensé de décrire l'appareil particulier qui m'a servi à faire ces expériences, parce qu'il ne diffère pas essentiellement de ceux qu'on emploie généralement.

LIMITE EXPÉRIMENTALE des PRESSIONS.	VALEURS EXPÉRIMENTALES du rapport $\frac{pv}{p'v'}$ entre ces pressions.	VALEURS DE $\frac{pv}{p'v'}$ calculées pour une réduction de volume à moitié, la compressibilité restant la même qu'entre ces limites.
	Acide sulfureux.	
c 70,900 86,301	1,0040	1,0145
86,301 109,200	1,0057	1,0166
109,200 125,900	"	1,0210
125,900 141,800	1,0041	1,0260
	Acide carbonique.	
c 70,77 109,43	1,0027	1,0057
109,43 141,54	1,0028	1,0073

J'ai construit avec ces résultats la courbe n° 7 qui donne les valeurs limites de $\frac{pv}{p'v'}$ pour l'acide sulfureux, pour toutes les pressions comprises entre 70 et 140 centimètres.



J'ai extrait de cette courbe le tableau suivant :

ACIDE SULFUREUX.	
PRESSIONS INITIALES.	LIMITES DE $\frac{pv}{p'v'}$.
70^c	1,0138
80	1,0145
90	1,0155
100	1,0170
110	1,0190
120	1,0214
130	1,0241
140	1,0280

On pourra maintenant, au moyen de ces nombres, calculer les vraies valeurs du coefficient $\frac{dv}{dp}$ pour la température à laquelle ces expériences ont été faites.

On remarquera que l'écart de l'acide sulfureux vers deux atmosphères est plus du double de l'écart moyen entre une et deux atmosphères. Cet écart croît alors très-rapidement, ce qu'il était facile de prévoir, le gaz se trouvant dans ces circonstances fort près de se liquéfier.

Échelle des courbes. — Dans les courbes (1) et (2) les unités décimales du quatrième ordre sont représentées sur les ordonnées par des quarts de millimètre. Dans les courbes (3) et (4) les quarts de millimètre correspondent aux unités décimales du sixième ordre; dans les courbes (5), (6) et (7) ils correspondent aux unités du quatrième ordre.

IV. — Examen des résultats.

1. *La loi de Mariotte comme loi limite.* — On sait depuis les travaux de M. Regnault que tous les gaz, sauf l'hydrogène, ont leurs écarts positifs, c'est-à-dire se compriment plus que ne l'indique la loi de Mariotte. On sait de plus que l'écart de chaque gaz à la température ordinaire est d'autant plus grand que ce gaz est plus proche de son point de liquéfaction; comme l'hydrogène semble être de tous les gaz le plus éloigné de son point de liquéfaction, et que son écart est négatif, on a été naturellement conduit à penser qu'il en serait de même pour tous les gaz si on les comprimait à des températures suffisamment élevées, et l'on a émis cette hypothèse, que tous les gaz à une température suffisamment basse se comprimaient plus que ne l'indique la loi de Mariotte; qu'en élevant leur température chacun d'eux arriverait à suivre cette loi (à une température spéciale pour chacun d'eux) et qu'enfin, chauffés davantage, ils finiraient par se conduire comme l'hydrogène à la température ordinaire.

D'un autre côté, on est assez généralement porté aujourd'hui à considérer la loi de Mariotte comme loi limite caractéristique de l'état gazeux et dont les gaz doivent se

rapprocher de plus en plus à mesure qu'on élève leur température.

Cette hypothèse est évidemment contradictoire avec la précédente qui ne fait de la loi de Mariotte qu'une loi pour ainsi dire de passage, un cas particulier qui n'est observé pour chaque gaz qu'à une distance déterminée de son point de liquéfaction; il y a donc là un point que l'expérience seule peut éclaircir, et c'est dans ce but que j'ai fait construire le dernier appareil que j'ai décrit; on remarquera, en effet, que l'appareil précédent que j'ai employé, surtout entre 100 et 250 degrés, ne saurait être propre à trancher la question, puisqu'il ne donne que les différences des écarts des gaz que l'on compare.

Revenons maintenant à la première hypothèse; si elle est exacte, il arrivera :

1° Qu'en opérant sur l'air à des températures très-élevées, l'écart de ce gaz, qui est nul à 100 degrés, deviendra négatif;

2° Qu'en opérant sur l'hydrogène à des températures élevées son écart deviendra de plus en plus grand négativement.

Or voici les résultats que j'ai obtenus :

Air.

		Moyennes.
A 100°	$\dfrac{p'v'}{pv} =$	1,00011
A 250	»	1,00026
A 320	»	1,00018

Hydrogène.

$$\text{A } 250^{\circ} \quad \frac{p'v'}{pv} = 0{,}99986.$$

Ainsi donc :

1° Depuis 100 jusqu'à 320 degrés, c'est-à-dire pendant

une période de 220 degrés, l'air suit régulièrement la loi de Mariotte sans qu'on observe dans son écart la plus petite tendance à devenir négatif, les écarts précédents étant absolument insignifiants et de l'ordre des erreurs expérimentales dont on ne peut répondre.

2° A 250 degrés l'écart de l'hydrogène n'est pas plus grand (négativement) qu'à la température ordinaire; il paraît plutôt au contraire avoir un peu diminué, c'est-à-dire que le gaz s'est plutôt rapproché de la loi de Mariotte.

Ces résultats, évidemment incompatibles avec la dernière hypothèse, confirment au contraire la seconde. Les courbes représentant les écarts des différents gaz sont bien toutes asymptotiques à l'axe des températures; l'hydrogène présente seulement ce cas particulier que sa courbe est située en dessous de l'axe, ses ordonnées sont négatives; mais la loi de Mariotte est bien la loi limite commune.

J'ajouterai même que ces résultats sont parfaitement en harmonie avec ce qu'on pouvait attendre des allures générales de l'hydrogène; ainsi, tandis que la compressibilité des autres gaz augmente avec la pression initiale, celle de l'hydrogène diminue : il est donc assez naturel que la compressibilité de ce gaz augmente avec la température, celle des autres gaz diminuant.

2. *Expériences relatives à la pression intérieure.* — On a fait plusieurs hypothèses pour expliquer les écarts de la loi de Mariotte; mais les savants sont loin aujourd'hui d'avoir eu les mêmes idées sur ce point.

J'ai eu l'idée de soumettre à l'épreuve d'une expérience directe l'une de ces explications, celle qui explique les écarts par la force attractive qu'exercent les molécules gazeuses les unes sur les autres.

Cette attraction ferait le même effet qu'une augmentation de pression extérieure, elle tendrait à diminuer le volume en rapprochant les molécules; on lui a donné le nom de pression intérieure, l'assimilant ainsi à l'augmentation de

pression extérieure capable d'opérer la même diminution de volume.

D'après cela, un gaz soumis à une pression extérieure P et à une pression intérieure p est dans le même cas que s'il était soumis seulement à une pression extérieure $P+p$.

Si nous comprimons ce gaz jusqu'à une pression extérieure P', la pression intérieure deviendra p', et l'on devra avoir

$$\frac{(P+p)V}{(P'+p')V'}=1, \tag{1}$$

et non pas

$$\frac{PV}{P'V'}=1.$$

Si l'on appelle a l'écart correspondant, on aura

$$\frac{p'V'}{PV}=1+a. \tag{2}$$

Remarquons d'abord que les pressions p et p' ne doivent dépendre que de la distance des molécules et, par conséquent, rester les mêmes quand cette distance, ou ce qui revient au même, le volume du gaz ne varie pas.

Ceci posé, soient P et V la pression et le volume actuels d'une masse donnée de gaz, p la pression intérieure correspondante, soient P', V' et p' les quantités correspondantes après la compression ; nous avons la relation (1)

$$\frac{(P+p)V}{(P'+p')V'}=1.$$

Maintenant chauffons le gaz, il va se dilater; comprimons-le au fur et à mesure, de manière que son volume ne change pas, et quand nous aurons atteint une température constante, celle de l'ébullition de l'eau par exemple, comme je l'ai fait dans mes expériences, le volume étant toujours V, la pression intérieure sera encore égale à p, mais la pression extérieure sera devenue H, plus grande que P.

Comprimons maintenant jusqu'à réduire de nouveau le volume du gaz à V', la pression intérieure deviendra p'. Soit H' la pression extérieure correspondante, on devra avoir, d'après la relation (1),

$$(3)\qquad \frac{(H+p)V}{(H'+p')V'} = 1.$$

Des relations (1) et (3) on tire facilement les suivantes :

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{PV}{P'V'} = 1 + \dfrac{p'V' - pV}{P'V'}, \\ \dfrac{HV}{H'V'} = 1 + \dfrac{p'V' - pV}{H'V'}; \end{cases}$$

par conséquent,

$$a = \frac{p'V' - pV}{P'V'}$$

$$a' = \frac{p'V' - pV}{H'V'};$$

d'où, en divisant membre à membre,

$$(5)\qquad \frac{a}{a'} = \frac{H'}{P'}.$$

Les écarts a et a' devraient donc être en raison inverse des pressions finales de chaque expérience.

Voyons si cette proportion est confirmée par l'expérience. Voici les résultats d'un essai sur l'acide sulfureux :

$$a = 0{,}0186, \qquad P' = 187{,}140,$$
$$a' = 0{,}0078, \qquad H' = 138{,}222.$$

Ces quatre nombres sont loin de satisfaire à la relation (5). Il faudrait, pour que cette relation fût satisfaite, que, les trois autres nombres restant les mêmes, on eût

$$a' = 0{,}0137$$

au lieu de

$$a' = 0{,}0078.$$

La différence

$$0,0059$$

ne peut entièrement être attribuée aux erreurs expérimentales; du reste toutes les expériences que j'ai faites sur l'acide sulfureux et l'acide carbonique m'ont conduit à la même conclusion, les différences ayant toujours été dans le même sens, quoique beaucoup plus faibles avec l'acide carbonique.

Ces expériences ont été faites avec l'appareil représenté (*fig.* 5). Ce qui précède suffit pour faire voir de suite comment elles s'exécutent : je n'insisterai donc pas sur ce point après les détails que j'ai déjà donnés sur cette méthode; je ferai seulement remarquer que, les volumes V et V' n'entrant pas dans la formule (5), il est inutile de jauger le manomètre.

Dans la démonstration que je viens de donner, je n'ai pas tenu compte du volume des molécules ni du volume interatomique; mais il est facile de s'assurer que cette complication ne change rien au résultat, par cette raison que le volume inter-atomique ne dépendant que du volume du gaz lui-même ne change pas la valeur du rapport $\frac{pv}{p'v'}$, quand les volumes initiaux et finaux sont les mêmes dans les deux phases de l'expérience.

Il reste donc démontré par l'expérience directe que la théorie de la pression intérieure est insuffisante pour expliquer les écarts de la loi de Mariotte; ces écarts sont fonction de la température et probablement du volume aussi; mais ils ne sont pas fonction du volume seul.

Sans vouloir entrer ici dans une discussion sur ce sujet, je ferai cependant remarquer que la théorie de l'inégale distribution de la force vive, développée par M. Clausius, n'est point sujette aux mêmes objections que la précédente; il paraît, au contraire, très-rationnel, d'après cette théorie, que les écarts de la loi de Mariotte et les variations dans

le coefficient de dilatation des gaz soient fonctions à la fois du volume des gaz et de l'état vibratoire de leurs molécules, c'est-à-dire de la température.

3. *De quelques relations entre l'écart, le coefficient de dilatation, le point de liquéfaction, etc.* — Je vais examiner maintenant l'ensemble des résultats sur la dilatation et la compressibilité; pour le faire plus facilement, j'ai réuni tous les résultats en un seul tableau. Comme les écarts de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique ont été pris par différence avec celui de l'air, supposé constamment nul depuis 100 degrés, et que mes dernières expériences ont confirmé cette hypothèse, ainsi que nous l'avons vu, j'ai, depuis 100 degrés, représenté l'écart de l'air par zéro, négligeant ainsi l'écart complétement insignifiant que fournit directement l'expérience.

J'ajouterai que j'ai vérifié par la dernière méthode quelques-uns des nombres fournis par la précédente, et que l'accord, malgré la grande différence des deux méthodes, a toujours été très-satisfaisant.

Tableau comparatif des coefficients de la dilatation $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ *et des écarts de quelques gaz, entre zéro et 250 degrés.*

TEMPÉRATURES.	AIR.		ACIDE CARBONIQUE.		AMMONIAQUE.	ACIDE SULFUREUX.		HYDROGÈNE.
	Coefficients.	Écarts.	Coefficients.	Écarts.	Écarts.	Coefficients.	Écarts.	Écarts.
0°	0,00367	0,0015	0,003724	0,0073	"	"	"	"
8	Id.	0,0010	0,003719	0,0065	0,0126	"	"	"
15	Id.	"	»	"	"	0,004010	0,0185	"
25	Id.	"	"	"	"	0,003940	0,0158	"
50	Id.	"	0,003704	0,0036	"	0,003846	0,0110	"
75	Id,	"	0,003699	0,0027	"	0,003792	0,0077	"
100	Id.	0,0000	0,003695	0,0023	0,0050	0,003750	0,0054	"
150	Id.	"	0,003689	0,0014	"	0,003717	0,0032	"
200	Id.	"	0,003685	0,0008	"	0,003695	0,0021	"
250	Id.	"	0,003682	0,0006	"	0,003685	0,0016	−0,00014
320	Id.	"	"	"	"	"	"	"

On voit que l'écart et le coefficient de l'acide sulfureux, très-grands vers 15 degrés, décroissent d'abord rapidement, plus lentement ensuite; enfin vers 250 degrés l'acide sulfureux, tant sous le rapport de la compressibilité que sous celui de la dilatation, est dans un état de perfection moindre que celui de l'air à la température ordinaire.

Les mêmes décroissances parallèles se rencontrent chez l'acide carbonique; mais elles sont moins accentuées, de telle sorte que ce gaz, qui à 10 degrés est beaucoup plus parfait que l'acide sulfureux, l'est à peine plus que ce dernier à 250 degrés.

Une question intéressante se présente ici : les différents gaz sont-ils, à une même distance de leur point de liquéfaction, dans le même état de perfection?

Les résultats qui précèdent et d'autres déjà connus vont nous permettre d'examiner la question.

Cherchons d'abord les circonstances dans lesquelles se liquéfient l'acide sulfureux, l'acide carbonique et l'ammoniaque, tant sous le rapport de la température que sous celui de la pression.

Si nous consultons les résultats de Gay-Lussac, nous verrons que la température de liquéfaction de l'acide carbonique sous pression ordinaire n'est pas indiquée; cependant si nous considérons l'ensemble des résultats trouvés pour différents gaz, si notamment nous comparons sous ce rapport les allures de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, nous verrons que la température de liquéfaction de l'acide carbonique doit être située vers 90 degrés au-dessous de zéro au moins; on sait du reste que c'est vers 8 degrés qu'a lieu la liquéfaction de l'acide sulfureux.

Cela étant, considérons l'acide sulfureux à + 8 degrés et l'acide sulfureux à + 90 degrés, c'est-à-dire à des distances à peu près égales de leur point de liquéfaction; l'écart du premier gaz est 0,0065 et celui du second 0,0062. La diffé-

rence est fort petite, mais rapprochons-nous des points de liquéfaction ; considérons les mêmes gaz à zéro et à 82 degrés, les écarts deviennent 0,0073 et 0,0069 ; la différence reste dans le même sens et tend à augmenter quand on se rapproche des points de liquéfaction.

Examinons maintenant l'ammoniaque : à 98 degrés son écart est 0,005. Or c'est vers 110 degrés que l'écart de l'acide sulfureux atteint cette valeur ; mais il est bien évident que le gaz ammoniaque est, à 98 degrés, bien plus loin de son point de liquéfaction que l'acide sulfureux à 110 degrés ; ce qui indique que l'écart de l'acide sulfureux décroît plus vite que celui de l'ammoniaque : nous retrouvons donc les mêmes résultats qu'entre l'acide sulfureux et l'acide carbonique, mais plus sensibles parce qu'ici les deux gaz sont assez rapprochés de leur point de liquéfaction.

De ces faits il résulte que, si l'on considère les différents gaz à des températures peu éloignées de leur point de liquéfaction, leurs écarts à des distances égales de ce point sont d'autant plus petits que ce même point est à une température plus élevée.

Maintenant, au lieu de considérer la température de liquéfaction sous une pression donnée, considérons la pression nécessaire pour opérer la liquéfaction à une température donnée.

A la température ordinaire l'écart de l'acide sulfureux est 0,0185 et ce corps est alors sous le rapport de la pression, bien près de son point de liquéfaction. Or, d'après M. Regnault, l'écart de l'acide carbonique, sous une pression initiale de 9351 centimètres, est égal à 0,0456 ; dans ces conditions l'acide carbonique est incomparablement plus éloigné de son point de liquéfaction que l'acide sulfureux dans les conditions précédentes et cependant son écart est plus du double de celui de ce dernier gaz.

De ces différentes observations on peut conclure que

l'écart d'un gaz, dans des circonstances voisines de celles qui déterminent sa liquéfaction, est d'autant plus grand que ce gaz est plus difficilement liquéfiable.

Revenons maintenant aux coefficients de dilatation.

Les courbes que j'ai construites indiquent assez nettement, par leur forme, l'existence d'une limite commune, et il résulte de l'idée qu'on se fait d'un gaz parfait que chaque gaz doit atteindre cette limite à peu près en même temps que son écart devient nul. Il y a donc lieu de croire, par exemple, qu'à 100 degrés le coefficient de dilatation de l'air est celui commun à tous les gaz parfaits, mais il ne doit plus en être de même à zéro, parce que, à cette température, l'écart de l'air est encore sensible. Nous n'avons aucun point de comparaison directe pour déterminer quelle est à zéro la différence entre le coefficient de l'air et celui d'un gaz parfait ; cependant, par l'ensemble des résultats obtenus, nous allons chercher à nous faire une idée de cette différence.

Pour cela, considérons d'abord des températures pour lesquelles les écarts de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux sont égaux. Nous verrons, par exemple, en consultant les courbes ou les tableaux, qu'à zéro l'écart de l'acide carbonique est égal à 0,0073, soit 0,0075 d'après M. Regnault ; or c'est à 75 degrés que l'écart de l'acide sulfureux atteint cette valeur, et il s'en faut de beaucoup que le coefficient de l'acide carbonique soit égal à celui de l'acide sulfureux à 75 degrés. Ces coefficients sont, en effet, le premier 0,003724 et le second 0,003795 ; une différence du même sens se vérifie pour les autres points de deux mêmes courbes, c'est-à-dire que pour l'acide carbonique le coefficient correspondant à un même écart est plus petit que pour l'acide sulfureux : il est donc probable que pour l'air il sera plus petit encore que pour l'acide carbonique à écart égal. Or l'écart de l'air à la température zéro est à peu près

0,0015 ; c'est à 150° que celui de l'acide carbonique atteint cette valeur, et le coefficient de ce gaz est alors 0,003689, l'air étant considéré comme gaz parfait à cette température, ce qui doit très-peu différer de la vérité, comme nous le savons : il est donc très-probable qu'à zéro le coefficient de l'air doit être plus petit que cette valeur, en représentant toujours par 0,00367 celui d'un gaz parfait.

Il résulte de là qu'en considérant le thermomètre à air comme parfait depuis zéro, c'est-à-dire donnant les températures absolues, on ne commet pas une erreur très-appréciable et qu'il est inutile de chercher à faire à ce sujet des corrections qui seraient certainement de l'ordre des erreurs expérimentales qu'on peut commettre.

Considérons maintenant l'hydrogène dont le coefficient est égal à 0,00366. On peut considérer comme certain, d'après les faits connus, que ce coefficient présente la même particularité que les écarts du même gaz, et qu'il s'approche de la valeur limite en restant plus petit qu'elle, de telle sorte que le coefficient idéal des gaz parfaits se trouve ainsi compris entre les deux nombres 0,00366 et 0,00367, c'est-à-dire que, entre la température de fusion de la glace et celle de l'ébullition de l'eau, un gaz parfait se dilaterait d'une fraction de son volume comprise entre 0,00366 et 0,00367, soit 0,03665, ce qui donne pour position du zéro absolu 372°,8 au-dessous de zéro.

De la dilatation des gaz humides. — C'est un fait connu que les gaz humides se dilatent plus que les gaz secs ; cependant, en examinant les expériences qui ont été faites à ce sujet, on reconnaît facilement que l'accroissement de dilatation a dû dépendre, non-seulement de l'humidité propre des gaz, mais encore de celle des parois des vases.

D'un autre côté, il a été proposé dans ces derniers temps de faire servir cet accroissement de dilatation dans l'air

humide à la mesure de son état hygrométrique ; je me suis proposé de faire quelques expériences à ce sujet.

L'appareil qui m'a servi est celui représenté *fig.* 3. On commence par dessécher les cylindres comme pour les expériences ordinaires, et on laisse rentrer dans l'un d'eux un gaz humide, l'autre étant chargé d'air sec.

J'ai trouvé, en opérant ainsi, que le coefficient de dilatation de l'air humide ne dépasse guère 0,00368, même lorsque cette eau a traversé un flacon laveur rempli d'eau. Si l'on compare ces résultats avec ceux donnés jusqu'ici, on voit que, dans ces derniers, l'accroissement de dilatation était dû surtout à l'humidité des vases.

Avec l'acide sulfureux humide, l'influence est plus considérable, quoique bien inférieure à celle qu'on aurait pu soupçonner. En effet, le coefficient de ce dernier gaz humide ne dépasse pas 0,003895 entre 10 et 110 degrés.

Ces résultats s'expliquent facilement, en admettant que les gaz humides se dilatent comme un mélange de deux gaz, ce qui doit en effet avoir lieu si la proportion de vapeur d'eau et la température basse sont telles qu'il n'y ait condensation de vapeur dans aucune phase de l'expérience. Il faudrait, du reste, pour éclaircir ce point, avoir sur la dilatation de la vapeur d'eau des données expérimentales qui manquent encore.

Dans tous les cas, il résulte évidemment des nombres qui précèdent que :

1° Pour peu que l'on prenne quelques précautions dans la dessiccation des gaz, il s'en faut de beaucoup que leur dilatation soit aussi augmentée (les vases étant secs) qu'on l'a cru jusqu'ici ;

2° Qu'on ne saurait attribuer, comme quelques savants ont cru pouvoir le faire, à l'humidité seule, les différences de coefficients de dilatation des divers gaz ;

3° Qu'il est impossible de baser une méthode hygromé-

trique sur le rôle de l'humidité dans la dilatation de l'air, puisque, même pour des états hygrométriques très-différents, la variation du coefficient est difficilement appréciable.

PRÉSENCE DES MÉTHYLIAQUES DANS L'ÉTHER MÉTHYLNITRIQUE ET DANS L'ESPRIT DE BOIS DU COMMERCE;

Par M. LORIN.

(Laboratoire de l'École Centrale.)

I. — Les ammoniaques composées sont produites naturellement dans un assez grand nombre de cas et d'une manière générale dans la décomposition, par distillation, des matières organiques. Elles naissent également dans les opérations du laboratoire, pouvant être engendrées par différentes méthodes, qui toutes se ramènent à faire agir l'ammoniaque libre sur des corps contenant les radicaux alcooliques, que ces radicaux préexistent d'abord ou qu'ils soient le produit de la réaction. Il est une méthode qui semble cependant s'écarter un peu de ce mode général de formation : c'est celle de M. Berthelot, qui consiste à provoquer l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'alcool, à une haute température.

Peut-être peut-on assimiler ce dernier procédé d'éthylation de l'ammoniaque à ceux qui étaient connus antérieurement, depuis les belles expériences de M. Henri Sainte-Claire Deville. On est conduit à penser, en effet, qu'à la haute température à laquelle le chlorhydrate et l'alcool sont portés, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique, rendus

libres, par dissociation, réagissent sur l'alcool, en sorte que le procédé de M. Berthelot rentrerait dans la méthode de M. Hofmann.

Quoi qu'il en soit de cette remarque, qui ne diminue ni l'originalité du procédé, ni l'importance de la sanction industrielle qu'il a reçue, il m'a paru digne d'intérêt de vérifier si la génération des ammoniaques composées peut avoir lieu par l'action directe de l'ammoniaque sur l'alcool, dans le cas particulier de l'alcool ordinaire, l'éthyliaque pouvant être considéré comme son éther ammoniacal. D'ailleurs, dans une Note que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie, et qui avait pour objet *la transformation de l'aldéhyde et de l'acétone en alcools correspondants, au moyen de l'hydrogène produit par le zinc et l'ammoniaque, j'ai indiqué*, *comme produits secondaires, les ammoniaques composées.*

La généralité des cas que cette nouvelle étude embrasse m'a empêché jusqu'à présent d'en publier les résultats. Cette Note résume les expériences qui se rapportent à la présence des méthyliaques dans l'éther méthylnitrique et dans certains alcools méthyliques du commerce.

Présence des ammoniaques composées dans l'éther méthylnitrique. — Deux échantillons d'éther méthylnitrique, l'un provenant d'un esprit de bois brut et de densité 1,170 à 20 degrés, l'autre d'un esprit de bois plus pur et de densité 1,175, ont laissé, par distillation au bain-marie, de 55 à 70 degrés, un résidu rougeâtre fortement acide, brûlant encore avec une flamme jaunâtre, et formant environ le vingtième du produit total. Le fractionnement des liquides obtenus dans le récipient, liquides à peine acides, d'une teinte jaune paille très-faible, a donné différents produits qui tous ont présenté

ce caractère commun de fournir avec la potasse solide, à la chaux ou à l'alcool, une coloration rose fugace, disparaissant à chaud, reparaissant à froid, et qui persiste mieux dans les avant-derniers produits de la distillation fractionnée. Cette coloration s'est manifestée aussi dans le traitement de l'éther méthylnitrique par la potasse en solution; mais elle n'a pas été constatée dans les éthers méthylformique et méthylacétique obtenus à l'état pur par différents procédés. J'ai également constaté cette absence de coloration avec les éthers méthyl, éthyl, amyl et caprylnitriques que M. Champion a mis à ma disposition et dont il a indiqué la préparation [1].

La pureté de l'alcool méthylique n'a pas d'influence sur la stabilité des éthers méthylnitriques : le rapport des acidités, avant et après la distillation, ne change pas.

L'analyse de ces éthers, faite sur des échantillons de 200 grammes, dans des conditions identiques et avec des précautions convenables, car on sait combien ce genre de produits est dangereux à manier, a montré qu'ils étaient formés, pour la plus grande partie, d'éther méthylnitrique pur : l'un en contenait plus de 80 pour 100, et l'autre, celui de l'alcool moins pur, une quantité un peu inférieure à 75 pour 100.

Les premiers produits distillés sont moins riches que les derniers en éther méthylnitrique, et il y a une différence de 5 pour 100 environ.

La réaction de la potasse étant terminée, on a réuni les liquides restant de la distillation pour recueillir le nitrate de potasse, et on les a distillés, en dirigeant les vapeurs

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 573.

dans de l'acide chlorhydrique pur et étendu. L'évaporation a laissé une matière solide organique qui, reprise par l'alcool absolu, a laissé un résidu donnant les réactions de la méthyliaque.

II. *Présence des méthyliaques dans certains esprits de bois du commerce.* — Deux échantillons d'esprit de bois, de même provenance, l'un très-coloré et plus fortement ammoniacal, ont été agités avec un petit excès d'acide sulfurique. Tous deux ont changé de couleur; le plus ammoniacal est devenu rose d'abord, puis rouge de vin. Après distillation ménagée, on a repris le résidu liquide par l'eau; on l'a traité par le carbonate de chaux et on l'a soumis à une évaporation ménagée.

Le produit obtenu avec l'esprit de bois impur a été de beaucoup le plus considérable. On l'a transformé en chlorhydrate en traitant à saturation par le chlorure de baryum dissous. L'évaporation a laissé un résidu assez abondant, déliquescent au point d'avoir absorbé 1 gramme et demi d'eau après quelques heures, près de 7 grammes après quelques jours, et présentant d'ailleurs les réactions des ammoniaques composées.

Deux autres échantillons d'esprit de bois, soumis au même traitement, n'ont donné, au contraire, que des traces de ces résidus.

On n'a pas cherché à constater la présence simultanée des différentes méthyliaques, qui ne saurait être douteuse et qui d'ailleurs n'offre, au point de vue de cette Note, qu'un intérêt secondaire.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR L'ÉTAT DES CORPS DANS LES DISSOLUTIONS;

Par M. BERTHELOT.

DEUXIÈME MÉMOIRE [1].

SUR L'UNION DES ALCOOLS AVEC LES BASES.

On sait que les bases ne s'unissent pas seulement aux acides, mais aussi aux alcools, aux phénols, aux aldéhydes et à plusieurs autres principes oxygénés. J'ai entrepris l'étude comparée des phénomènes thermiques qui se manifestent dans ces diverses combinaisons. Le présent travail est spécialement consacré aux réactions effectuées en présence d'une quantité d'eau considérable et progressivement croissante.

J'ai choisi cette circonstance, parce que c'est celle qui fournit les caractères les plus généraux et les plus précis dans l'étude de la réaction thermique des acides sur les bases. En effet, les recherches de Hess, en 1840 [2], celles de M. Andrews principalement, en 1842 [3], et depuis celles de Graham, en 1843 [4], et celles de MM. Favre et Silbermann, de 1846 à 1852 [5], ont établi que :

La formation des sels neutres dissous, par l'union d'une même base dissoute avec divers acides étendus d'eau, dégage à peu près la même quantité de chaleur (sous des poids équivalents); ladite quantité ne varie guère avec la dilution, dès que celle-ci est un peu notable; enfin elle

---

(1) *Voir* le premier *Mémoire*, p. 194.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 80; 3e série, t. IV, p. 221, 222 (thermoneutralité) et 290.

(3) Même Recueil, 3e série, t. IV, p. 316, et t. XIV, p. 68.

(4) Même Recueil, 3e série, t. VIII, p. 151, et t. XIII, p. 188.

(5) Même Recueil, 3e série, t. XXXVII, p. 405.

est à peu près la même pour les diverses bases solubles, unies avec un même acide. Ces lois ont été confirmées et précisées dans les dernières années par les travaux méthodiques de M. Thomsen ([1]).

Les mêmes lois s'appliquent-elles aux combinaisons que les bases forment avec les alcools, les phénols, les aldéhydes? Quelle est la caractéristique véritable de ces combinaisons, au point de vue thermique? Se rapproche-t-elle de la caractéristique des composés salins neutres, que l'eau ne décompose guère, ou bien de celle des composés éthérés, dont la statique ([2]) plus compliquée est réglée par la quantité d'eau mise en présence du composé ?

Enfin comment se comportent les acides à fonction mixte, les acides alcools en particulier, tels que l'acide lactique et l'acide salicylique ?

Telles sont les questions examinées dans le présent Mémoire.

La première Partie est consacrée aux *Alcools proprement dits ;*

La deuxième Partie aux *Phénols ;*

La troisième Partie aux *Aldéhydes ;*

La quatrième Partie aux *Acides à fonction mixte.*

Première Partie. — ALCOOLS PROPREMENT DITS.

J'entends par là les alcools à fonction simple, tels que l'alcool ordinaire, type de la classe, la glycérine et la mannite, type des alcools polyatomiques, dont la découverte est due à l'étude de ces deux corps. J'ai examiné la réaction de ces trois alcools sur les bases alcalines.

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 65, 201, 497; t. CXXXIX, p. 193; t. CXL, p. 88, 497, et surtout p. 532; t. CXLIII, p. 354, 497, et surtout p. 532; 1869-1871.

([2]) *Recherches sur les affinités*, par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 299, 344, 352, 359).

I. — *Alcool ordinaire :* $C^4H^6O^2$.

1. Que l'alcool s'unisse aux bases, c'est un fait connu de tous les chimistes qui ont mis du sodium en présence de ce corps, ou qui ont dissous de la potasse dans l'alcool; j'ai isolé moi-même un alcoolate de baryte, $C^4H^5BaO^2$, parfaitement défini [1]; mais la moindre trace d'eau détruit cet alcoolate, en formant de l'hydrate de baryte, qui se précipite aussitôt, parce qu'il est insoluble dans l'alcool concentré. L'eau décompose également les alcoolates de potasse et de soude, non pas d'une manière intégrale et complète, mais progressive; c'est ce que montrent les phénomènes observés pendant la préparation de la potasse à l'alcool, et surtout la séparation d'un mélange de potasse et d'alcool en deux couches, l'une aqueuse, l'autre alcoolique, entre lesquelles la potasse se trouve partagée.

2. Jusqu'à quel point la combinaison de l'alcool avec les bases solubles subsiste-t-elle en présence d'un excès d'eau? Pour m'en assurer d'une manière plus précise, j'ai préparé une liqueur aqueuse renfermant 32 grammes d'alcool par litre et une autre liqueur aqueuse renfermant 17 grammes de potasse (KO) par litre. Le rapport équivalent était à peu près le suivant : $2C^4H^6O^2 : KO$. Ces deux liqueurs, amenées séparément à la même température, puis mélangées à volumes égaux, ont donné lieu seulement à une variation de $+0^\circ,005$, c'est-à-dire négligeable, car elle représente la limite d'erreur de mes expériences.

Ainsi la présence d'une quantité d'eau suffisante ($160 H^2O^2$ environ pour $C^4H^6O^2$, après mélange) empêche à peu près complétement l'union de l'alcool ordinaire avec la potasse, celle-ci demeurant entièrement combinée avec l'eau, sans partage sensible.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 180, et surtout *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VIII, p. 389.

Cependant le partage de la base entre l'alcool et l'eau a lieu réellement pour des liqueurs concentrées, ainsi qu'il résulte des faits cités plus haut. Ce partage dépend donc de la proportion qui existe entre l'eau et l'alcool mis en présence d'un poids donné d'alcool.

Les phénomènes sont plus nets avec les alcools polyatomiques, lesquels manifestent encore leur affinité pour les alcalis, même en présence d'une grande quantité d'eau.

II. — *Glycérine* : $C^6H^8O^6$.

1. J'ai préparé une dissolution aqueuse normale, renfermant 46 grammes de glycérine, $C^6H^8O^6$ (un demi-équivalent), dans un litre de liqueur. J'ai mélangé cette dissolution, à volumes égaux, avec une solution renfermant par litre un demi-équivalent ($15^{gr},5$) de soude, NaO.

1er *essai*.	Glycérine, 300cc dans le calorimèt.	23°,02	
	Soude, 300cc dans la fiole	22,90	
	Température moyenne		22,96
	Après mélange		23,05
	Variation		+ 0,09
2e *essai*.	Glycérine, 300cc	23,04	
	Soude, 300cc	22,90	
	Température moyenne		22,97
	Après mélange		23,065
	Variation		+ 0,095

La moyenne des deux essais donne : + 0°,0925.

Masses échauffées : 300cc glycérine + 300cc soude, évaluées en eau [1] 600

Calorimètre réduit en eau 2,34

Thermomètre réduit en eau 1,65

604,00

Chaleur dégagée : $0,0925 \times 604 = 55^{cal},87$.

---

[1] *Voir* p. 163.

Ce nombre doit être multiplié par $\frac{20}{3}$, pour être rapporté à un équivalent de glycérine, ce qui donne + 372,5. En prenant comme unité la quantité de chaleur qui élèverait de zéro à 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau, on peut donc écrire :

$$(C^6H^8O^6 + Aq) + (NaO + Aq) \text{ dégage : } + 0^{Cal},372.$$

Ces chiffres prouvent qu'il y a combinaison, au moins partielle, de la glycérine avec la soude, en présence de 215 H^2O^2, ou plus simplement de 200 H^2O^2 environ.

2. J'ai étendu la dissolution obtenue dans l'expérience précédente avec cinq fois son volume d'eau.

		°	
1er *essai.*	Eau pure, 500^{cc} dans le calorimèt.	22,76	
	Solution précédente, 100^{cc} dans la fiole	23,10	
	Température moyenne		22,817
	Après mélange		22,805
	Variation		— 0,012
2e *essai.*	Eau pure, 500^{cc}	22,715	
	Solution précédente, 100^{cc}	23,12	
	Température moyenne		22,785
	Après mélange		22,765
	Variation		— 0,020

Moyenne des deux essais....... —0,016

Masses échauffées réduites en eau : 604

Chaleur absorbée : 604 × — 0,016 = — 9,6.

Ce nombre doit être multiplié par 40 pour être rapporté à 1 équivalent de glycérine, ce qui donne, pour $C^6H^8O^6$:

$$-0^{Cal}384,$$

nombre qui comporte une erreur possible de ± 0,090 environ.

Cette absorption étant sensiblement égale au dégagement

précédent (+ 0,372), on peut en conclure que la dilution, opérée dans le rapport de 200 à 1200 H^2O^2, a détruit complétement, ou à peu près, la combinaison de la glycérine avec la soude.

3. Ainsi la chaleur dégagée dans la réaction de la glycérine sur la soude varie avec la proportion d'eau. Cette variation est encore mise en évidence par les chiffres suivants. Une solution renfermant 100 grammes de glycérine par litre, c'est-à-dire deux fois aussi concentrée que la précédente, mêlée avec la solution normale de soude, dans le rapport des équivalents

$$(C^6H^8O^6 + Aq') + (NaO + Aq), \text{ a dégagé : } + 0^{Cal}, 529,$$

près de moitié plus que ci-dessus.

Un deuxième équivalent de glycérine (même solution), ajouté à la liqueur précédente, a dégagé... + 0^{Cal},131 ; une nouvelle proportion de glycérine a dégagé encore de la chaleur en quantité à peu près égale : + 0,078 pour un demi-équivalent.

Voici les nombres de ces expériences :

Soude, 300^{cc} dans le calorimètre.	22°,90	
Glycérine, 137^{cc} dans la fiole.....	22,87	
Température moyenne..........		22,89
Après mélange................		23,07
Variation....................		+ 0,18
Température du mélange ci-dessus.	23,07	
Nouvelle glycérine, 137^{cc}........	22,96	
Température moyenne..........		23,046
Après mélange................		23,080
Variation....................		+ 0,034
Température du mélange précédent.	23,08	
Glycérine additionnelle, 70^{cc}.....	22,82	
Température moyenne..........		23,052
Après mélange................		23,070
Variation....................		+ 0,018

On voit, par les nombres précédents, que la chaleur dégagée s'accroît avec la quantité de glycérine mise en présence d'un seul équivalent de soude, mais sans être proportionnelle au poids de la glycérine.

4. La présence d'un excès de soude paraît également donner lieu à un accroissement de chaleur. En effet, la solution de glycérine au dixième, mêlée avec un volume double de la même solution de soude (1 équiv. = 2 litres),

$$(C^6H^8O^6 + Aq'') + 2\,(NaO + Aq), \text{ a dégagé } + 0^{Cal},593,$$

au lieu de $+0,529$.

1er *essai*.	Soude, 500cc dans le calorimèt.	22°,89	
	Glycérine, 114cc dans une fiole.	23,22	
	Température moyenne.......		22,950
	Après mélange.............		23,075
	Variation.................		+0,125
2e *essai*.	Soude, 500cc..............	22,92	
	Glycérine, 114cc...........	23,00	
	Température moyenne........		22,935
	Après mélange.............		23,05
	Variation.................		+0,115

Moyenne des deux essais... $+0,12$

Chaleur dégagée.......... $0,12 \times 618 = 74,16$

Soit pour

$$2\,NaO + C^6H^8O^6 : +0^{Cal},593.$$

5. Comme contrôle, j'ai examiné l'action séparée de l'eau pure sur les mêmes solutions de glycérine et de soude.

1° *Glycérine.*

1er *essai*.	Glycérine, 300cc dans le calorimèt.	23°,10	
	Eau pure, 300cc dans la fiole....	23,00	
	Température moyenne....		23,05
	Après mélange..............		23,075
	Variation..................		+0,025

2e *essai.*	Glycérine, 300cc	23,14	
	Eau pure, 300cc	23,02	
	Température moyenne		23,08
	Après mélange		23,10
	Variation		+ 0,02

La moyenne des deux essais est .... + 0,025, la chaleur dégagée .... + 0,025 × 604 = 13,4; ce qui fait pour 92 grammes de glycérine ($C^6H^8O^6$ = 1 équivalent) .... + 0^{Cal},040, quantité très-inférieure à la chaleur dégagée par la réaction de la soude sur la même solution.

2° *Soude.*

1er *essai.*	Eau, 500cc	20°,79	
	Soude, 100cc	21,03	
	Température moyenne		20,830
	Mélange		20,825
	Variation		— 0,005
2e *essai.*	Eau, 500cc	20,90	
	Soude, 100cc	21,12	
	Température moyenne		20,937
	Mélange		20,940
	Variation		+ 0,003

Moyenne des deux expériences : — 0,001 ; ce qui ferait — 0^{Cal},012 pour la liqueur normale de NaO, diluée avec cinq volumes d'eau; mais cette valeur est douteuse, étant inférieure aux erreurs d'expérience.

On voit, par ces chiffres, que l'action séparée de l'eau, qui tient en dissolution la glycérine, sur la solution de soude, produirait une quantité de chaleur nulle ou négative, en tout cas fort petite. Réciproquement l'action séparée de l'eau, qui tient en dissolution la soude, sur la solution de glycérine, produirait seulement + 0,040 ou des valeurs voisines. La somme de ces deux actions n'explique

point la chaleur dégagée dans le mélange de deux dissolutions, puisque cette chaleur s'élève à $+0,372$ et même à $+0^{\text{Cal}},738$ suivant les proportions relatives. Celle-ci est donc attribuable, à juste titre et presque en totalité, à la réaction propre de la glycérine sur la soude.

En résumé :

1° La réaction de la glycérine sur les alcalis donne lieu à un dégagement de chaleur. Lorsqu'on opère avec des solutions normales ($\frac{1}{2}$ équivalent par litre), ce dégagement ($+0^{\text{Cal}},37$) ne surpasse pas le quarantième de la chaleur dégagée par l'union d'un acide proprement dit avec une base ($+13^{\text{Cal}},00$ à $+15^{\text{Cal}},00$); il s'accroîtrait sans doute notablement avec la concentration des liqueurs.

2° Il croît, soit avec le nombre d'équivalents de glycérine réagissant sur 1 équivalent de soude, soit avec le nombre d'équivalents de soude réagissant sur 1 équivalent de glycérine, mais sans être proportionnel ni à la soude, ni à la glycérine.

3° Au contraire, il diminue à mesure que la dilution s'accroît, et il finit par s'annuler en présence de $1200 H^2O^2$. En effet, la combinaison opérée dans une liqueur plus concentrée se détruit par une addition d'eau convenable, avec absorption de chaleur.

Ces divers phénomènes, ce partage continu de la base entre l'alcool et l'eau mis en opposition, peuvent être regardés comme caractérisant en général, et aux valeurs numériques près, la combinaison des bases avec les alcools; ils contrastent avec les caractères de la combinaison des bases fortes et des acides forts proprement dits. En effet les sels neutres véritables qui résultent de cette dernière union sont constitués dans des proportions fixes, et ils subsistent sensiblement, quelle que soit la quantité d'eau mise en présence.

III. — *Mannite* : $C^{12}H^{14}O^{12}$.

1. Il m'a paru intéressant de soumettre à une étude pareille la mannite, en raison de son caractère d'alcool hexatomique et de son analogie avec les sucres proprement dits. J'ai préparé une solution normale de mannite (91 grammes par litre). Quoique fort concentrée, cette solution, étendue avec 5 fois son volume d'eau, ne donne lieu à aucun phénomène thermique appréciable.

Eau....	500^cc dans le calorimètre.	20°,48
Mannite.	100 » .	20,45
Température moyenne..........		20°,475
Après mélange................		20,475

Ce résultat exclut l'influence de la dilution de la mannite dans les expériences suivantes. La dilution de la soude n'entre pas davantage en ligne d'une manière appréciable, comme on l'a montré plus haut (p. 296). Les effets qui vont être décrits sont donc attribuables, exclusivement ou à peu près, à l'action propre de l'alcali sur la mannite et à la réaction de l'eau sur le mannitate alcalin.

Désormais je me bornerai à donner les résultats numériques des expériences, sans entrer davantage dans leurs détails, la marche suivie étant suffisamment définie par les pages précédentes.

En mêlant à volumes égaux les solutions normales de mannite et de soude (1 équivalent de chaque substance = 2 litres), on trouve que la réaction

$$(C^{12}H^{14}O^{12} + Aq) + (NaO + Aq) \text{ dégage : } +1^{Cal},107.$$

Ce nombre est triple du chiffre relatif à la glycérine, pour le même état de dilution; mais il n'est que la douzième partie des chiffres relatifs aux acides véritables.

2. Une différence non moins marquée s'observe en ajoutant l'alcali par fractions successives :

		Cal
$(C^{12}H^{14}O^{12}+Aq)+\frac{1}{2}(NaO+Aq)$ dégage.....		$+0,696$
	$\frac{1}{2}(NaO+Aq)$ »	$+0,372$
Soit pour.......	$(NaO+Aq)$ »	$+1,058$

valeur concordant avec la précédente.

L'addition de....	$\frac{1}{2}(NaO+Aq)$ dégage.....	$+0,151$
	En tout......................	$+1,209$

Ces nombres montrent que la chaleur dégagée ne croît pas proportionnellement au poids de la soude, même pour les fractions successives du premier équivalent : résultat opposé à celui que l'on observe avec un acide véritable et spécialement avec un acide monobasique.

L'accroissement graduel de la masse de l'eau, par rapport à celle de la mannite, doit jouer un certain rôle dans ces variations.

3. En effet, la combinaison de la mannite avec la soude est détruite par l'addition d'une grande quantité d'eau. La liqueur précédente, laquelle renferme 1 équivalent de mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$, pour $1\frac{1}{2}NaO$, ayant été additionnée de 5 fois son volume d'eau, a donné lieu à une absorption de.................................. $-1^{Cal},430$.

Ce chiffre peut être regardé comme identique avec $+1,209$ dans les limites d'erreur des expériences, à cause de la dilution des liqueurs ; car la différence représente seulement une variation de $0°,0075$ et elle est répartie entre quatre valeurs numériques, déduites chacune d'un groupe d'observations distinctes ; ce qui fait une erreur moyenne de $0°,0019$ environ par groupe d'observations.

4. La potasse et la soude, en s'unissant avec 1 équivalent d'un même acide, donnent lieu à peu près au même dégagement de chaleur. En est-il de même lorsque ces bases s'unissent avec les alcools ? Voici la réponse expérimentale :

La solution renfermant un demi-équivalent de mannite

par litre a été mêlée, à volume égal, avec une solution semblable de potasse :

$$(C^{12}H^{14}O^{12} + Aq) + (KO + Aq).$$

Cette réaction a dégagé $+1^{Cal},145$. C'est le même chiffre sensiblement que la soude, au même degré de concentration.

Comme contrôle, j'ai étendu la solution de potasse employée avec 5 volumes d'eau : je n'ai pas observé de variation thermique appréciable, ce qui montre que la dilution de la potasse ne saurait donner lieu à aucune compensation capable d'infirmer notre conclusion.

Réciproquement la solution de mannitate de potasse précédente, étendue de 5 volumes d'eau, a donné lieu à une absorption de........................ $-0^{Cal},950$; c'est-à-dire que la combinaison de mannite et de potasse a été décomposée presque complétement.

5. J'ai également étudié l'union de la mannite avec la chaux. La solution normale de mannite (91 grammes par litre) a été étendue avec son volume d'eau, de façon à ramener la mannite et l'eau au même rapport final d'équivalents que dans la réaction de la soude; puis j'ai agité la liqueur avec un excès d'hydrate de chaux. Il s'est dissous un peu plus d'un tiers d'équivalent de chaux par équivalent de mannite ($10^{gr},8$ pour 182); et la chaleur dégagée a été, pour 1 équivalent de mannite....... $+1^{Cal},239$.

Mais il faut en déduire la chaleur dégagée par la dissolution de la chaux, attendu que la potasse et la soude étaient dissoutes à l'avance dans les essais parallèles. Or j'ai trouvé que 1 équivalent de chaux (28 grammes), sous forme d'hydrate préalablement préparé, dégage, en se dissolvant dans l'eau [1] pour former une solution saturée ($1^{gr},4$ de chaux au litre) :......................... $+1^{Cal},500$.

---

[1] On aurait pu craindre que l'imbibition de l'hydrate de chaux, em-

L'hydrate de chaux se comporte donc avec l'eau comme les hydrates de potasse et de soude, lesquels dégagent de la chaleur en se dissolvant dans l'eau.

En admettant un chiffre proportionnel à 1,500, pour les $10^{gr},8$ de chaux entrés en dissolution, on trouve que 1 équivalent de chaux, supposée dissoute à l'avance, dégagerait, par son union avec la mannite............. $1^{Cal},467$, valeur qui ne diffère pas beaucoup des nombres 1,107 et 1,145 trouvés respectivement pour la soude et la potasse, en présence de la même quantité d'eau. La différence peut être regardée comme à peu près nulle, à cause des erreurs d'expérience que l'on commet en opérant avec des liqueurs aussi étendues.

Or les mannitates de soude et de potasse, dissous dans la même quantité d'eau, doivent posséder, suivant toute vraisemblance, une constitution pareille à celle du mannitate de chaux; s'il en est ainsi, on est conduit à admettre qu'un tiers environ de chacun de ces alcalis demeure combiné avec la mannite dans la liqueur, les deux autres tiers en étant séparés par l'action décomposante de l'eau. La seule différence entre les trois alcalis serait donc que la potasse et la soude non combinées, étant solubles, demeurent dissoutes et en présence du mannitate; tandis que l'hydrate de chaux non combiné, étant insoluble, se sépare du mannitate correspondant. La presque identité des trois dégagements de chaleur vient à l'appui de ces interprétations.

De même que les mannitates alcalins, le mannitate de chaux absorbe de la chaleur, c'est-à-dire se décompose gra-

---

ployé en excès sensible, ne jouât un rôle dans ce phénomène; mais j'ai vérifié que 500 grammes d'eau de chaux et 8 grammes d'hydrate de chaux sec, les deux substances ayant été amenées séparément à la température de 19°,85, n'éprouvent absolument aucun changement de température par le fait du mélange.

duellement, lorsqu'on l'étend d'eau, d'après mes observations; aussi la réaction de l'eau de chaux sur la mannite dégage-t-elle bien moins de chaleur que celle de l'hydrate de chaux, l'eau de chaux apportant avec elle un volume d'eau beaucoup plus considérable. Ce sont là des conséquences des relations générales que j'expose dans ce Mémoire : je les ai vérifiées par l'expérience.

En résumé, le résultat essentiel de mes observations sur la mannite, c'est l'équivalence thermique des diverses bases solubles à l'égard d'un même alcool, aussi bien qu'à l'égard d'un même acide. Pour s'en assurer, il convient d'écarter la complication qui naît de la décomposition partielle exercée par l'eau sur les alcoolates; mais on y parvient aisément par l'emploi de proportions d'eau équivalentes. En d'autres termes, un même travail, traduit par le dégagement d'une même quantité de chaleur, paraît être accompli, et un même équilibre tend à s'établir, lorsqu'on met en présence un nombre déterminé de molécules d'eau, de molécules d'un alcool donné et de molécules d'une base alcaline quelconque.

Ces lois, aussi bien que celles énoncées plus haut en parlant de la glycérine (p. 297), sont analogues de tout point avec les lois que j'ai observées dans la combinaison des divers acides avec un même alcool et des divers alcools avec un même acide [1]. Que les alcools s'unissent aux acides pour former des éthers, ou bien qu'ils s'associent aux bases pour former des alcoolates, dans un cas comme dans l'autre la proportion qui règle la combinaison dépend de la masse chimique de l'eau mise en présence, laquelle tend à entrer d'une part en réaction pour son propre compte avec l'alcool, et d'autre part avec l'acide ou l'alcali, séparément : résultats d'autant plus importants qu'ils contrastent avec ceux

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 254, et surtout p. 344.

que l'on observe lors de la combinaison réciproque des acides forts et des bases alcalines pour former des sels neutres, laquelle n'est guère influencée par la quantité d'eau mise en présence. Ce sont là des faits d'un haut intérêt pour la Mécanique chimique; mais, sans le secours des méthodes thermiques, ils ne pourraient guère être étudiés dans l'état de dissolution.

A la vérité, l'équilibre des réactions éthérées n'atteint sa limite définitive qu'au bout d'un temps plus ou moins considérable; tandis que la formation et la décomposition des alcoolates en présence de l'eau s'opèrent presque instantanément. Malgré cette différence, la combinaison des alcools soit avec les acides, soit avec les bases, en présence de l'eau, obéit, je le répète, aux lois d'une statique chimique pareille, moins simple à la vérité, mais plus générale que celle qui préside à la formation des sels neutres.

IV. — *Gomme.*

1. J'ai fait quelques expériences sur les dissolutions de gomme, dans le but d'éclairer le rôle chimique véritable de cette substance. Ces expériences tendent à l'assimiler aux alcools polyatomiques [polyglucosides [1]].

300 centimètres cubes d'une dissolution aqueuse renfermant 30 grammes de gomme ont été mélangés avec 134 centimètres cubes d'une solution de soude ($15^{gr},5$ par litre).

	Cal
La chaleur dégagée s'est élevée à..........	+ 0,132
L'addition de 137^{cc} de soude a dégagé.....	+ 0,029
Enfin l'addition de 69^{cc} de soude a donné...	+ 0,006
	+ 0,167

---

[1] Voir mes *Leçons sur les alcools polyatomiques*, professées devant la Société chimique de Paris en 1862, et mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, p. 335 et 395; 1872.

Ces nombres ne diffèrent pas beaucoup de ceux que l'on obtiendrait en remplaçant la gomme par la mannite.

La liqueur obtenue en dernier lieu a été étendue avec 5 volumes d'eau, ce qui a donné lieu à une absorption de.................... — $0^{Cal},174$, laquelle représente une décomposition sensiblement totale.

La combinaison de la gomme avec la soude en présence de l'eau offre donc les mêmes caractères généraux que celle de la mannite.

Deuxième Partie. — PHÉNOLS.

J'ai établi en 1860 (1) une nouvelle classe d'alcools, *les phénols,* distincts des anciens alcools par diverses propriétés fondamentales, et spécialement par leur faculté de s'unir aux bases, même en présence de l'eau; ils forment ainsi des combinaisons assez analogues aux sels pour avoir fait attribuer parfois au phénol ordinaire le nom d'*acide phénique.* Cependant les propriétés alcooliques de ce dernier corps, et spécialement son aptitude à former des éthers par combinaison directe, ne sont pas douteuses; c'est, en réalité, le type d'une classe spéciale, qui est aujourd'hui reconnue par tous les chimistes.

Il m'a paru intéressant de définir les relations thermiques entre le phénol et les bases, c'est-à-dire de déterminer la chaleur dégagée dans la formation des phénates alcalins, en présence de diverses proportions d'eau. J'ai joint à cette étude celle du phénol trinitré, ou acide picrique, corps fort remarquable, tant par les applications industrielles des picrates, que par le fait scientifique de la substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène, laquelle communique au phénol trinitré les caractères plus tranchés d'un acide véritable.

---

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse,* t. I, p. 466.

I. — *Phénol ordinaire :* $C^{12}H^6O^2$.

1. *Dissolution.* — 100 parties d'eau dissolvent une partie de phénol cristallisé et même un peu davantage. J'ai déterminé la chaleur absorbée pendant cette dissolution, en opérant sur du phénol en gros cristaux lamelleux. L'expérience a été faite à Versailles avec un calorimètre de verre, à défaut des calorimètres de platine restés à Paris (mai 1871).

1er *essai.* Eau ...	595 grammes dans le calorimètre.	$t = 18°,86$
Phénol.	6 » »	18,9
Après dissolution (laquelle est très-rapide)....		18,64
Variation		— 0,22

Masses échauffées { Eau...............	595gr,0	
Masses échauffées { Phénol réduit en eau.	2,0	(évalué).
Calorimètre (en eau)..................	19,5	
Thermomètre (en eau)................	1,5	
Somme........	618,0	

Chaleur absorbée .... $0,22 \times 618 = 135^{cal},96$

Soit pour 1 gramme de phénol.......... — 22,66

Et pour 1 équivalent = 94 grammes — $2,133^{cal}$ ou — $2^{Cal},133$

2e *essai.* Eau....	654gr,0	}	$t = 18°,75$
Phénol..	6,6	}	
Après dissolution.........			18,52
Variation			— 0,23

Chaleur dégagée.... $-0,23 \times 677 = 155^{cal},71$

Soit pour 1 équivalent................ — 2,198

Moyenne des deux essais..... — $2^{Cal},165$

2. *Phénate de soude.* — J'ai opéré les réactions des bases sur une solution analogue à la précédente et renfermant $9^{gr},95$ de phénol, c'est-à-dire un peu plus d'un

dixième d'équivalent par litre. La solution de soude équivalente occupait un volume dix fois moindre; j'employais un demi-litre de liqueur, et parfois un litre. Dans ces conditions, et sans entrer dans des détails inutiles, car ils sont semblables à ceux des pages 292-295, j'ai trouvé que

1° la réaction à équivalents égaux :

$$(C^{12}H^6O^2 + Aq) + (NaO + Aq), \text{ dégage. . . . : } + 7^{Cal},34;$$

2° 2 équivalents de phénol pour 1 de soude :

$$2(C^{12}H^6O^2 + Aq) + (NaO + Aq), \text{ dégage. . . : } + 7^{Cal},42;$$

3° 1 équivalent de phénol pour 1 $\frac{1}{2}$ de soude :

$$(C^{12}H^6O^2 + Aq) + 1\tfrac{1}{2}(NaO + Aq), \text{ dégage. . : } + 7^{Cal},46;$$

4° enfin, la dissolution du phénol 4 fois aussi étendue :

$$(C^{12}H^6O^2 + Aq') + (NaO + Aq), \text{ dégage. . . : } + 7^{Cal},39.$$

Ces nombres peuvent être regardés comme identiques, dans les limites d'erreurs des expériences.

Ils montrent que le phénate de soude neutre prend naissance dans les dissolutions, par la réaction de ses deux composants unis à équivalents égaux, sans qu'il y ait formation d'un composé acide ou basique sous l'influence d'un excès de base ou de phénol. En outre, la chaleur dégagée ne dépend que peu ou point de la quantité d'eau.

Ainsi le phénol se comporte comme un acide véritable, et non comme un alcool ordinaire, à l'égard de la soude dissoute; à cela près qu'il dégage moitié moins de chaleur que les acides forts. Les propriétés thermiques des phénates alcalins formés par des bases fixes viennent donc établir un nouveau caractère spécifique du phénol, en harmonie avec les propriétés déjà connues de cette substance.

Les autres bases alcalines fixes fournissent, en effet, la même quantité de chaleur que la soude, ou des chiffres très-voisins, en saturant le phénol, comme je vais l'établir.

3. *Phénate de potasse.* — 1° J'ai opéré la formation de ce corps avec le *phénol solide* et lamelleux que j'ai introduit directement, sous un poids connu, dans une dissolution de potasse étendue, employée en léger excès.

J'ai trouvé, tous calculs faits, que

$$C^{12}H^6O^2 + (KO + Aq) \text{ dégage : } + 5^{Cal},35$$

2° En admettant la valeur — 2,16, trouvée plus haut pour la dissolution du phénol dans l'eau, on trouve que la réaction du *phénol dissous* sur la potasse

$$(C^{12}H^6O^2 + Aq) + (KO + Aq) \text{ dégage : } + 7^{Cal},60).$$

C'est à peu près le même chiffre que pour la soude, la différence entre ces deux nombres ne surpassant que de fort peu les erreurs d'observations, à cause de la grande dilution des liqueurs.

Remarquons de nouveau que le nombre 7,60 est à peu près la moitié de celui qui exprime la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse : 13,59.

3° La saturation du phénol, effectuée par des fractions successives de potasse inférieures à 1 équivalent, a dégagé des quantités de chaleur proportionnelles au poids de la potasse, conformément à ce qui a été signalé pour la soude.

4° Enfin j'ai cru utile d'étudier la formation du phénate de potasse solide, dans une série spéciale d'expériences. Cette formation, rapportée au phénol lamelleux, à la potasse solide et au phénate sec,

$$C^{12}H^6O^2 + KHO^2 = (C^{12}H^5KO^2 \text{ solide}) + H^2O^2,$$

dégage environ $16^{Cal},3$; pour la potasse étendue + 3,85. Je donne ces chiffres tels que je les ai obtenus, non sans de grandes difficultés; mais je ne saurais en affirmer la complète exactitude, parce que la préparation du phénate de potasse parfaitement sec et pur est pénible et incertaine.

4. *La combinaison du phénol avec les bases est immédiate.* — En raison de la différence qui existe entre la chaleur de neutralisation des acides et celle du phénol par les mêmes bases, j'ai cru devoir m'assurer si le phénol dégage réellement toute la chaleur correspondant à la combinaison, au moment du mélange, ou bien si la combinaison ne s'opérerait pas progressivement, en se complétant avec le temps, comme celle des alcools avec les acides. A cet effet, j'ai traité la solution étendue de phénate de potasse par l'acide chlorhydrique étendu, au bout de quelques heures de préparation. J'ai trouvé ainsi que

$$(C^{12}H^5KO^2 + Aq) + (HCl + Aq) \text{ dégage : } +6^{Cal},10.$$

Or l'union du même acide chlorhydrique étendu avec la potasse dégage $+13^{Cal},59$, d'après mes expériences. En admettant que l'acide chlorhydrique déplace complétement le phénol, lequel demeure d'ailleurs en dissolution, la différence

$$13,59 - 6,10 = 7^{Cal},49$$

représentera la chaleur dégagée par l'action du phénol dissous et de la potasse étendue, au bout de quelques heures de contact. Ce chiffre se confond avec la valeur obtenue immédiatement

$$+7,60.$$

La combinaison du phénol avec la potasse est donc instantanée, comme celle des acides proprement dits. Je fournirai tout à l'heure une preuve plus décisive encore de ce fait par l'étude de deux phénates conservés pendant trois semaines (phénate de baryte et phénate d'ammoniaque).

5. *Phénate de chaux.* — La saturation réciproque du phénol dissous et de l'eau de chaux, en proportions équivalentes,

$$(C^{12}H^6O^2 + Aq) + (CaO + Aq), \text{ a dégagé :}$$

1er essai...... $+7^{Cal},30$,
2e essai....... $+7^{Cal},52$.

J'ai vérifié que ce dégagement n'augmente pas en présence d'un excès d'alcali, ce qui exclut la formation d'un sel basique, en présence d'une grande quantité d'eau.

6. *Phénate de baryte.*

$$1^{\circ}\ (C^{12}H^{6}O^{2} + Aq) + (BaO + Aq) \text{ dégage : } +7^{Cal},48.$$

2° La saturation faite en ajoutant la baryte par tiers d'équivalent a fourni :

1er tiers	2,50
2e tiers	2,53
3e tiers	2,45

c'est-à-dire des valeurs proportionnelles au poids de la baryte, ce qui paraît exclure la formation d'un sel acide intermédiaire, en présence d'une grande quantité d'eau.

3° J'ai cru utile de vérifier si le phénate de baryte dégage dès les premiers moments de sa formation la totalité de sa chaleur de combinaison. A cet effet, j'ai conservé pendant six semaines la solution précédente de phénate de baryte; puis je l'ai décomposée par l'acide chlorhydrique.

La chaleur dégagée a été trouvée égale à

$$+6^{Cal},35.$$

Si l'on admet que l'acide chlorhydrique déplace complétement le phénol, il doit suffire d'ajouter le nombre précédent à la chaleur de formation du phénate de baryte, pour obtenir la chaleur dégagée lors de la neutralisation de la baryte dissoute par l'acide chlorhydrique :

$$6,35 + 7,48 = 13^{Cal},83;$$

or M. Thomsen a obtenu directement 13,91.

La réaction du phénol sur les alcalis est donc complète tout d'abord.

7. *Phénol ammoniacal.* — La formation de ce composé donne lieu à des phénomènes spéciaux. En effet :

1° La réaction entre le phénol (solution voisine du cen-

tième) et l'ammoniaque dissoute ($11^{gr},75$ par litre), employés sous des volumes équivalents,

$$(C^{12}H^6O^2 + Aq) + (AzH^3 + Aq), \text{ a dégagé : } + 2^{Cal},0,$$

c'est-à-dire moins du tiers de la chaleur de saturation, qui correspond aux alcalis fixes.

J'ai retrouvé le même chiffre, en décomposant par l'acide chlorhydrique le phénate d'ammoniaque récemment préparé.

2° La dissolution précédente de phénate d'ammoniaque absorbe de la chaleur, c'est-à-dire se décompose, lorsqu'on l'étend d'eau. En la mêlant avec 5 volumes d'eau, j'ai trouvé une absorption de — $0^{Cal},50$. J'insiste sur le sens de ce résultat plutôt que sur sa valeur absolue, en raison de la très-petite différence thermométrique qui a servi à la calculer. Elle prouve en tout cas que la décomposition totale du phénate d'ammoniaque exigerait une masse d'eau extrêmement considérable.

3° Ce n'est pas tout : le dégagement de chaleur produit par la réaction du phénol sur l'ammoniaque n'a pas lieu proportionnellement au poids de l'ammoniaque employée, contrairement à ce qui a été trouvé pour la soude, la potasse et la baryte. En effet, les premières portions d'ammoniaque dégagent plus de chaleur que les dernières, et le dégagement se poursuit bien au delà de 1 équivalent, comme le montre la série suivante :

				Cal
$(C^{12}H^6O^2 + Aq)$	$+ 0,4$	$(AzH^3 + Aq)$	dégage	$+ 1,27$
»	$+ 0,4$	»		$+ 0,53$
»	$+ 0,4$	»		$+ 0,38$
»	$+ 0,4$	»		$+ 0,34$
»	$+ 0,4$	»		$+ 0,18$
	$+ 2,0$ équivalents.			$+ 2,70$

4° Ces phénomènes résultent-ils de quelque combinaison spéciale entre le phénol et l'ammoniaque, combinaison

qui se compléterait sous l'influence du temps, à la façon des amides ?

Pour m'en assurer, j'ai pris la dissolution du phénate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque qui vient d'être signalée, je l'ai conservée dans un flacon fermé pendant six semaines, puis je l'ai traitée par l'acide chlorhydrique. La quantité de chaleur dégagée, étant retranchée de la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque, a donné le nombre......... $+2^{Cal},66$, lequel est identique, ou sensiblement, avec 2,70.

L'état de combinaison du phénol et de l'ammoniaque en présence de l'eau ne s'était donc pas modifié sensiblement avec le temps, quoique la liqueur se fût colorée en bleu, par suite d'une légère altération des produits.

Les anomalies thermiques que l'on observe dans la formation du phénate d'ammoniaque me paraissent dues à ce fait que le sel est décomposé partiellement en présence de l'eau : elles se retrouvent d'ailleurs dans l'histoire du carbonate d'ammoniaque et de divers autres sels ammoniacaux, formés par des acides faibles, comme je le montrerai dans un autre Mémoire.

En résumé : 1° la potasse, la soude, la chaux et la baryte, dissoutes à équivalents égaux, dégagent sensiblement les mêmes quantités de chaleur en s'unissant au phénol ;

2° Ces quantités ne varient guère soit avec l'excès de base, soit avec l'excès de phénol, soit avec la proportion d'eau mise en présence ;

3° Enfin leur dégagement se fait immédiatement.

Ce sont là de nouveaux traits de rapprochement entre le phénol et les acides véritables.

4° Le phénol s'en écarte, parce que la chaleur dégagée par son union avec les bases fortes n'est guère que la moitié de celle qui répond à l'union des mêmes bases avec les acides proprement dits.

II. — *Phénol trinitré* (*acide picrique*) : $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.

1. Le phénol, en se changeant en phénol trinitré, prend d'une manière complète et sans réserve tous les caractères d'un acide véritable. Cette conclusion, déduite des faits purement chimiques, est confirmée par les expériences thermiques. En effet, un équivalent d'acide picrique dissous (les liqueurs renfermaient $7^{gr},5$ à $9^{gr},5$ par litre) a dégagé les quantités de chaleur suivantes, en réagissant sur les bases dissoutes, à équivalents égaux :

1° Acide picrique dissous + soude (1 équivalent = 2 litres). $13^{Cal},8$

L'addition d'un deuxième équivalent de soude n'a produit aucun effet thermique appréciable.

2° Acide picrique dissous + potasse dissoute...... 13,7

3° Acide picrique dissous + ammoniaque dissoute. 12,7

Les expériences relatives à la potasse et à l'ammoniaque ont été faites avec des liqueurs quatre fois plus étendues que pour la soude, ce qui était nécessaire pour pouvoir maintenir les picrates de potasse et d'ammoniaque en dissolution.

2. L'ammoniaque, ajoutée par tiers successifs d'équivalent dans une liqueur qui renfermait un équivalent d'acide picrique dissous, a dégagé

	Cal
1er tiers........................	4,24
2e tiers........................	4,20
3e tiers........................	4,27
4e tiers........................	0,00
	12,71

c'est-à-dire des quantités de chaleur proportionnelles aux quantités d'ammoniaque employées, jusqu'à 1 équivalent inclusivement : ce qui exclut la formation d'un sel acide,

celle d'un sel basique, ainsi que la décomposition partielle du picrate d'ammoniaque par l'eau.

3. Observons enfin que toutes ces quantités sont à peu près les mêmes pour l'acide picrique dissous que pour les acides chlorhydrique et azotique. On a confirmé ce rapprochement par les réactions suivantes :

Le picrate de soude, dissous dans 100 parties d'eau, et mélangé avec une solution étendue d'acide chlorhydrique en proportion équivalente,

$$(C^{12}H^2NaX^3O^2 + Aq) + (HCl + Aq)$$

a dégagé $+ 0^{Cal},22$.

La réaction inverse, opérée sur les corps dissous, en présence de la même quantité d'eau,

$$(C^{12}H^3X^3O^2 + Aq) + (NaCl + Aq),$$

a absorbé $- 0^{Cal},07$.

La différence de ces deux quantités,

$$0,22 + 0,07 = \overset{Cal}{0,29},$$

représente la différence entre les chaleurs de neutralisation de la soude par les acides chlorhydrique et picrique respectivement. Or j'ai trouvé que la neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique dégage $13^{Cal},6$; l'acide picrique dégage donc $13,69 - 0,29 =$ 13,40

Ce dernier nombre ne s'écarte pas sensiblement de la valeur 13,8, trouvée plus haut; il se confond avec elle dans les limites d'erreur des essais, lesquelles représentent à peu près le quarantième des valeurs observées, à cause de la grande dilution des solutions picriques.

4. En résumé, l'observation prouve que l'acide picrique dissous ne s'écarte pas des acides proprement dits au point de vue thermique. En effet,

1° Les quantités de chaleur dégagée sont à peu près les mêmes pour l'union de l'acide picrique avec les divers alcalis;

2° Elles diffèrent peu des quantités de chaleur dégagées dans la réaction des mêmes alcalis sur la plupart des acides minéraux dissous ;

3° Enfin elles ne changent pas sensiblement avec les proportions d'eau, même pour le picrate d'ammoniaque ; contrairement à ce qui arrive pour les alcoolates alcalins, pour le phénate d'ammoniaque, pour les sels formés par les acides faibles, etc.

L'acide picrique dissous possède donc les principaux caractères thermiques d'un acide fort.

J'ai poussé plus loin cette comparaison, en étudiant d'une manière parallèle la formation des picrates séparés de l'eau, c'est-à-dire solides, et celle de divers sels formés par des acides monobasiques normaux, tels que les chlorures, les azotates, les sulfates, les acétates et les benzoates alcalins. La discussion des résultats de cette étude parallèle nous écarterait trop loin du sujet du présent Mémoire ; c'est pourquoi je l'exposerai dans un Appendice (p. 328), me bornant à dire ici que toutes les conditions où l'on peut observer la formation thermique des picrates alcalins concourent à établir que le phénol trinitré se comporte comme un acide véritable au point de vue thermique. L'introduction du résidu nitrique dans la molécule du phénol n'est donc pas une simple substitution, incapable de modifier la fonction chimique du corps générateur, puisque celui-ci ne possédait les caractères acides que d'une façon douteuse et incomplète.

Troisième Partie. — ALDÉHYDES.

1. Les aldéhydes représentent, comme on sait, le premier terme de l'oxydation des alcools, le second constituant les acides :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2. \text{ Aldéhyde.}$$

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2. \text{ Acide.}$$

Aussi les aldéhydes doivent-ils manifester des réactions intermédiaires. Il est donc facile de pressentir que les aldéhydes doivent former avec les bases des combinaisons analogues aux alcoolates alcalins, mais que l'on a très-peu étudiées jusqu'ici, à cause de leur extrême altérabilité. Je me suis borné à examiner l'action de la soude sur l'aldéhyde ordinaire.

2. L'observation thermique montre que plusieurs réactions se succèdent ici :

1° L'aldéhyde, en se dissolvant dans l'eau, dégage une grande quantité de chaleur,

$C^4H^4O^2 + Aq$ (1 partie d'aldéhyde et 50 parties d'eau environ).

	Cal
1re expérience....................	+ 3,54
2e expérience......................	+ 3,71
Moyenne............	+ 3,62

Ce dégagement lui-même semble avoir lieu en deux temps : une première réaction, presque instantanée, dégage les trois quarts de la chaleur; le dernier quart continue à se dégager pendant quelques minutes.

Sans nous arrêter à ces détails, observons que la chaleur dégagée par la réaction de l'aldéhyde sur l'eau surpasse de beaucoup celle qui répond au simple mélange de deux liquides sans action chimique notable l'un sur l'autre, tels que l'eau et l'alcool ou l'acide acétique. Il est évident qu'il y a là formation d'un composé particulier, sans doute un *hydrate d'aldéhyde*,

$$C^4H^4O^2 + H^2O^2,$$

comparable à l'*hydrate de chloral*,

$$C^4HCl^3O^2 + H^2O^2.$$

2° La solution de soude, mêlée avec la solution d'aldé-

hyde, à équivalents égaux, donne lieu à un nouveau dégagement de chaleur,

$$(C^4H^4O^2 + Aq) + (NaO + Aq):$$

	Cal
1re expérience.............. ..	+ 4,262
2e expérience................	+ 4,390
Moyenne.........	+ 4,326

Ce dégagement de chaleur s'effectue encore en deux temps bien marqués : une première action, presque instantanée, dégage un peu plus de moitié de la chaleur totale, soit 2,67 sur 4,26, et 2,46 sur 4,39, dans les expériences ci-dessus.

Puis le dégagement se complète pendant les quatre ou cinq minutes suivantes, et la température devient à peu près stationnaire. A ce moment, il convient d'arrêter l'expérience; car elle est suivie par un troisième dégagement de chaleur, excessivement lent, et qui me semble dû, au moins en partie, à l'absorption de l'oxygène atmosphérique par la liqueur : celle-ci se colore en même temps, et jaunit de plus en plus.

3. En écartant ces derniers phénomènes, qui appartiennent à un ordre tout différent, on voit que l'action de l'aldéhyde sur la soude donne lieu à un dégagement de chaleur très-notable, le tiers environ de celui qui répond à l'action des acides. Il l'emporte de beaucoup sur la chaleur dégagée par les alcools proprement dits dans leur réaction sur le même alcali, en présence de la même quantité d'eau.

4. L'aldéhydate alcalin présente ce caractère commun avec les alcoolates, d'être défait, au moins en partie, par la dilution. En effet, la dissolution précédente, étant étendue avec cinq fois son volume d'eau,

absorbe $-1^{Cal},51$ pour $C^4H^4O^2$.

5. Les expériences ci-dessus offrant des détails spé-

ciaux de manipulation et de calcul, je crois utile de transcrire ici quelques-unes des indications de mes registres.

1er *essai.* — 1re période de l'expérience, action de l'eau pure :

300 centimètres cubes d'eau dans le calorimètre de platine : $t = 23^\circ,48$.

$6^{gr},40$ d'aldéhyde sont pesés dans une ampoule à deux pointes effilées, dont l'une est assez longue pour pouvoir être immergée jusqu'au fond du calorimètre; l'ampoule elle-même ne plonge pas dans l'eau pendant l'expérience. La température ambiante étant égale à $23^\circ,4$, on admet que l'aldéhyde possède la même température que l'eau du calorimètre.

On casse successivement les deux pointes, en commençant par la pointe immergée, puis l'on chasse l'aldéhyde dans le calorimètre, à l'aide de la pression de l'air contenu dans une boule creuse de caoutchouc vulcanisé, que l'on adapte à la pointe supérieure de l'ampoule; on évite de projeter de l'air à travers l'eau du calorimètre, sauf une bulle ou deux, nécessaires pour évacuer complétement l'ampoule. Pendant toute l'opération, on agite très-rapidement l'eau du calorimètre, de façon à accomplir le mélange de l'eau et de l'aldéhyde, sans permettre à celui-ci d'arriver à la surface et de s'évaporer.

Le thermomètre monte aussitôt; les phases intermédiaires n'ont pas été notées dans cet essai. Au bout de deux minutes environ, la température atteint $25^\circ,15$; elle demeure tout à fait fixe pendant deux minutes : le refroidissement est donc négligeable.

Calculons ces résultats :

L'élévation de température est égale à $25,15 - 23,48 = 1^\circ,67$.

Les masses échauffées sont : l'eau, 300 centimètres cubes.	300,00
Le calorimètre, réduit en eau..........................	2,34
Le thermomètre, réduit en eau..	1,65
L'aldéhyde, réduit en eau, environ................	4,00
	308,00

La chaleur dégagée : $1,67 \times 308 = 514,36$.

Ce qui fait pour 44 grammes d'aldéhyde : $+ 3^{Cal},536$.

2e *essai.* — 1re période de l'expérience :

300 centimètres cubes d'eau dans le calorimètre de platine : $t = 23°,465$.

Aldéhyde, $7^{gr},20$: $t = 23°,4$.

Mêmes manipulations, si ce n'est que la marche de la température est observée plus attentivement à partir du début de l'expérience.

	°
Au bout d'un quart de minute...........	24,92
Après une demi-minute (depuis le début).	25,33
» 1 minute......................	25,40
» $1\frac{1}{2}$ minute.....................	25,42
» 2 minutes.....................	25,43
» 3 minutes (depuis le début)........	25,42

le thermomètre continue à redescendre.

On voit ici une première élévation du thermomètre, presque instantanée, égale à $1°,455$, suivie d'une ascension plus lente de $0°,51$: en tout $+1°,965$ jusqu'au maximum. La première phase du phénomène est indiquée par ces nombres ; mais on ne saurait déduire aucune mesure correspondante, à cause de la promptitude des effets consécutifs. En négligeant le refroidissement, la chaleur totale dégagée est représentée par

$$1,965 \times 308,5 = 606,2,$$

soit, pour 44 grammes de $C^4H^4O^2$: $+ 3^{Cal},705$, valeur concordante avec celle du 1er essai.

6. D'après ces faits, l'aldéhyde, dans sa réaction sur les alcalis, participe à la fois des alcools et des acides ; mais il donne lieu à des phénomènes tout à fait spéciaux, au point de vue de sa combinaison avec l'eau et de la succession des dégagements de chaleur ; je n'ai pas cru devoir en pour-

suivre l'étude, qui m'eût entraîné trop loin de mon objet principal ; mais elle mérite évidemment d'être reprise au point de vue de la Chimie pure.

Quatrième Partie. — ACIDES A FONCTION MIXTE.

Les acides à fonction mixte fournissent l'un des sujets les plus féconds pour les études thermiques. En effet, les alcools polyatomiques engendrent une multitude de corps à fonctions complexes, en raison de l'aptitude qu'ils présentent à subir, simultanément ou successivement, plusieurs des réactions isolées qui caractérisent les alcools proprement dits. Qu'il me soit permis de rappeler ici que j'ai signalé le premier le principe général de ces réactions accumulées, dès le début de mes travaux sur les alcools polyatomiques ([1]). Poursuivant le développement de la même théorie, je l'ai formulée bientôt en dehors de toute hypothèse, avec une généralité et une précision rigoureuse; en même temps ([2]) je proposais les noms mêmes des nouvelles fonctions complexes : alcools-éthers, alcools-acides, alcools-aldéhydes ([3]), etc., noms qui n'ont pas tardé à être adoptés par la plupart des chimistes. Ces fonctions ont pris en Chimie organique une importance extrême et qui s'accroît tous les jours. Parmi les conséquences de ce principe général, l'une des plus intéressantes est l'existence des acides à fonction complexe : acides-alcools ([4]), acides-éthers, acides-aldéhydes,

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 351 (1856), et t. LII, p. 431 (1858).

([2]) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 444 et 445; t. II, p. 25, 134, 163 (1859-1860). — Leçons professées en 1862 devant la Société chimique de Paris, sur les *Principes sucrés*, p. 214.

([3]) Voir encore *Leçons professées, etc.*, en 1862, p. 224 et suivantes.

([4]) Les premières expériences qui aient signalé la fonction complexe de certains acides, tel que l'acide lactique, sont dues à M. Wurtz (1858-1859) qui les a formulées en distinguant l'atomicité de la basicité dans ce groupe

et même acides-alcalis [1] : il y a là une mine inépuisable de découvertes, soit pour la Chimie pure, soit pour la Thermochimie. C'est même, à mon avis, l'intervention de ces notions qui permettra d'expliquer les nombreuses anomalies thermiques que présente aujourd'hui l'histoire des acides minéraux. Je me propose d'établir par quelques exemples les principes et les méthodes qui me semblent devoir présider à ce nouvel ordre de recherches thermiques. Je prendrai comme sujets d'étude les acides salicylique, lactique et tartrique.

I. — *Acide salicylique* : $C^{14}H^6O^6$.

1. Cet acide peut être regardé comme un type : c'est à la fois un acide monobasique, analogue à

l'acide acétique... $C^4H^4(O^4)$,

et un alcool, analogue à

l'alcool ordinaire... $C^4H^4(H^2O^2)$.

La formule rationnelle

$$C^{14}H^4(H^2O^2)(O^4)$$

exprime cette double fonction d'acide-alcool [2].

A ce double titre, l'acide salicylique donne naissance à deux séries de composés, et notamment à deux séries de sels, les uns monobasiques, les autres bibasiques. Étudions la formation de ces sels au point de vue thermique.

J'ai d'abord opéré sur l'*acide dissous*. Malheureusement

---

d'acides, mais sans leur donner un nom particulier. M. Kekulé, qui a exposé cette découverte avec assez de netteté dans son *Traité de Chimie*, en 1859, n'a pas non plus, je crois, imaginé de nom spécial pour ce groupe d'acides.

[1] Voir mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, p. 251.

[2] Sauf cette réserve, que la fonction alcoolique de l'acide salicylique doit se rapprocher un peu plus de celle du groupe spécial d'alcools que l'on appelle phénols que de celle des alcools proprement dits.

il est si peu soluble que j'ai dû employer des liqueurs renfermant seulement 1 gramme d'acide par litre.

La réaction de la soude à équivalents égaux :

$$(C^{14}H^6O^6 + Aq) + (NaO + Aq), \text{ a dégagé } 14^{Cal},6,$$

valeur qui comporte une erreur possible d'un dixième, à cause de la petitesse des différences thermométriques dont elle est déduite. Dans ces limites, elle s'accorde avec la chaleur de neutralisation des acides proprement dits.

L'addition d'un second équivalent de soude à la liqueur n'a donné lieu à aucun effet thermique appréciable.

Mais il n'en est ainsi qu'à cause de l'extrême dilution des liqueurs. C'est ce qui résulte des expériences suivantes :

2. *Action de l'acide cristallisé sur la soude, à équivalents égaux.* — J'ai préparé une dissolution de salicylate neutre de soude, $C^{14}H^5NaO^6$, avec l'acide solide, afin d'obtenir une liqueur plus concentrée. A cet effet, j'ai pris un certain volume d'une solution de soude qui renfermait un demi-équivalent par litre, et j'y ai dissous un poids ($20^{gr},7$) d'acide salicylique cristallisé et très-pur, poids équivalent à celui de la soude contenue dans le volume de liqueur employé. La réaction rapportée à 31 grammes de soude dissoute et 138 grammes d'acide cristallisé :

$$C^{14}H^6O^6 + (NaO + Aq), \text{ a dégagé } +5^{Cal},27.$$

On conclut de ce chiffre, comparé au précédent, que la chaleur de dissolution de l'acide salicylique est voisine de $-8^{Cal},0$ à $-9^{Cal},0$.

Quelques détails sur cette expérience me semblent utiles, parce qu'elle offre des circonstances particulières.

1er *Essai.* — 300 centimètres cubes de la solution de soude (31 grammes = 2 litres) sont placés dans le calorimètre :

$$t = 24^\circ,03.$$

Cette température surpasse celle de l'enceinte, laquelle est égale à 23°,24.

On incorpore dans la solution alcaline les 20gr,7 d'acide salicylique, en petites aiguilles très-bien cristallisées.

Après $1\frac{1}{2}$ minute	....	$t = 26°,52$
» $2\frac{1}{2}$ »	....	$t = 26,54$
» $3\frac{1}{2}$ »	....	$t = 26,56$

La dissolution de l'acide est alors terminée. Comme elle a duré $3\frac{1}{2}$ minutes, avec un excès de plus de 3 degrés sur l'enceinte, je poursuis les observations thermométriques, afin de pouvoir faire la correction du refroidissement.

Après $4\frac{1}{2}$ minutes	....	$t = 26°,54$
» $5\frac{1}{2}$ »	....	$t = 26,53$
» $6\frac{1}{2}$ »	....	$t = 26,50$
» $7\frac{1}{2}$ »	....	$t = 26,47$
» $11\frac{1}{2}$ »	....	$t = 26,38$

On voit que la perte est proportionnelle au temps et égale à 0,0225 par minute. Cette perte est celle qui a dû avoir lieu pendant les deux minutes qui constituent le second intervalle des observations (période du maximum), ce qui fait pour ces deux minutes une correction de 0°,045.

Le premier intervalle de $1\frac{1}{2}$ minute (période initiale) est plus discutable, parce que la température a varié depuis 24°,03, température qui n'aurait donné lieu à aucun refroidissement appréciable en l'espace de $1\frac{1}{2}$ minute, jusqu'à 26°,52, température qui aurait donné lieu à une perte de 0,0335 pendant le même temps. Pour ne pas trop discuter une si petite correction, je prendrai la moyenne des deux pertes comme applicable au premier intervalle : soit 0°,017.

La correction totale du refroidissement est donc en définitive $0,045 + 0,017 = 0°,062$, quantité qu'il convient

d'ajouter à la différence principale

$$26°,56 - 24°,03 = 2°,53,$$

soit	2,53 + 0,062 =	2°,592
Un second essai a donné		2,530
Moyenne		2,561

La correction du refroidissement représente environ le quarantième de la valeur totale dans ces observations.

Les masses calorimétriques sont :

Solution de soude, 300 centimètres cubes, en eau . .	300
Thermomètre et calorimètre	4
Acide salicylique 20,7 × 0,24 [1]	5
	309

$$309 \times 2,561 = 791,3.$$

Ce qui fait pour $C^{14}H^6O^6 = 138^{gr}$: $+ 5^{Cal},27$.

Mais ce premier nombre répond aux salicylates monobasiques, c'est-à-dire normaux. Il s'agit d'examiner l'influence d'un second équivalent d'alcali.

3. *Action du deuxième équivalent d'alcali.* — J'ai ajouté un second équivalent de soude (même dissolution), à la liqueur précédente, cequi a dégagé, tous calculs faits, $+ 2^{Cal},00$.

Ce chiffre répond à la combinaison de la soude et du salicylate neutre de soude, avec formation d'un salicylate bibasique, en présence de $220\,H^2O^2$ environ,

$$(C^{14}H^5NaO^6 + Aq) + (NaO + Aq) = (C^{14}H^4Na^2O^6 + Aq).$$

Mais la chaleur dégagée dans cette réaction varie avec la

[1] Chaleur spécifique évaluée par analogie avec celle des composés organiques du même ordre pour lesquels la chaleur spécifique est connue. Ce mode de calcul est suffisant, parce qu'il s'agit d'une très-petite fraction de la masse totale.

quantité d'eau, c'est-à-dire que le salicylate bibasique est détruit par la dilution.

En effet, la liqueur précédente étendue avec 4 fois son volume d'eau absorbe.......................... $-2^{Cal},05$.
C'est à peu près la même quantité de chaleur qui avait été dégagée dans la combinaison du second équivalent de soude ; ce qui prouve que l'eau décompose le salicylate bibasique.

Ainsi l'union successive des 2 équivalents de soude avec 1 équivalent d'acide salicylique a lieu à titre différent, l'un des équivalents étant combiné comme il pourrait l'être avec un acide fort, c'est-à-dire d'une manière indépendante de la quantité d'eau mise en présence; tandis que l'autre équivalent est combiné à titre d'alcool, c'est-à-dire que la combinaison est décomposée par la présence d'un excès d'eau.

Les caractères prévus d'un acide-alcool se retrouvent donc dans l'étude thermique de l'acide salicylique. Toutefois il est digne d'intérêt que cet acide s'écarte à ce point de vue du phénol, auquel les analogies tendraient à l'assimiler plutôt qu'à l'alcool proprement dit. En effet, nous avons vu que les phénates alcalins ne paraissent pas être décomposés d'une manière bien sensible par la dilution, au moins dans les limites accessibles aux mesures thermométriques; la chaleur dégagée dans leur formation ne varie guère avec la quantité d'eau mise en présence (*voir* p. 306).

II. — *Acide lactique*, $C^6H^6O^6$.

L'acide lactique représente le type le plus parfait des acides-alcools : c'est le plus important et le mieux étudié. Il répond à la formule rationnelle

$$C^6H^4(H^2O^2)(O^4).$$

J'en ai déterminé les relations thermiques aves les bases.

1 équivalent d'acide lactique pur (90 grammes) a été dissous dans 2 litres d'eau, et j'ai vérifié par des essais alcalimétriques l'exactitude du titre de la liqueur.

Quelques détails sont ici nécessaires, l'acide lactique n'étant pas cristallisé et perdant une partie de son acidité par le fait de la dessiccation, même au bain-marie. M. Wislicenus, par des observations détaillées, a établi récemment ce fait, qui est une conséquence de la fonction complexe de l'acide lactique : une portion du composé jouant le rôle d'alcool et s'éthérifiant peu à peu aux dépens du reste, qui joue le rôle d'acide, le tout avec séparation d'eau [1]. Je puis confirmer l'exactitude de ces observations, ayant constaté le même résultat par des mesures alcalimétriques, il y a quinze ans, dans des observations restées complétement inédites.

L'acide que j'ai mis en œuvre dans mes déterminations thermiques est un acide très-pur, que j'ai préparé moi-même. Dans la dissolution étendue sur laquelle j'ai opéré, l'acide lactique était entièrement libre et doué de sa capacité de saturation normale, comme je m'en suis assuré par des essais alcalimétriques faits immédiatement, ou après un chauffage à 100 degrés en présence d'un excès connu d'alcali. C'est avec cette dissolution que j'ai préparé la liqueur normale d'acide lactique destinée à mes essais calorimétriques. Une partie de la liqueur, mêlée avec une solution qui contenait un demi-équivalent de soude par litre, a fourni les résultats suivants :

$(C^6H^6O^6 + Aq) + \frac{1}{2}(NaO + Aq)$	$+ 6^{Cal},81$
$+ \frac{1}{2}(NaO + Aq)$	$+ 6,52$
Soit pour des équivalents égaux...........	$+ 13^{Cal},33$
Une autre expérience a donné...........	$+ 13^{Cal},44$

C'est le même nombre à peu près que pour les acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CLXIV, p. 181.

L'addition de 1(NaO + Aq) au lactate neutre précédemment formé a dégagé . . . . $+0^{Cal},21$.

Cette dernière liqueur, étendue de 5 volumes d'eau, donne lieu à une absorption de chaleur : environ $-0^{Cal},7$.

Il résulte de ces derniers chiffres que le caractère alcoolique de l'acide lactique est manifesté jusqu'à un certain point dans sa réaction sur 2 équivalents de base, même en présence de $300 H^2O^2$; mais il ne répond qu'à une combinaison à peine ébauchée.

L'acide lactique se comporte à cet égard comme l'alcool ordinaire, c'est-à-dire que les lactates bibasiques n'existent pleinement qu'en l'absence de l'eau : l'addition de celle-ci en proportion notable les décompose presque en totalité.

III. — *Acide tartrique :* $C^8H^6O^{12}$.

Mêmes remarques pour l'acide tartrique, auquel on s'accorde à attribuer le caractère mixte d'un acide bibasique et d'un alcool diatomique :

$$C^8H^6O^{12} = C^8H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)(O^4).$$

Le tartrate neutre de soude dissous dans l'eau (87 grammes ou $\frac{1}{2}C^8H^4Na^2O^{12}$ par litre), et mélangé avec 1 équivalent de soude ($15^{gr},5$ par litre),

$$(C^8H^4Na^2O^{12} + Aq) + (NaO + Aq),$$

a absorbé. . . . . $-0^{Cal},05$

dans mes expériences.

Comme la même solution de tartrate absorbe $-0^{Cal},35$ lorsqu'on l'étend avec son volume d'eau, on voit que l'union du tartrate neutre et de la soude doit dégager un peu de chaleur : $+0^{Cal},3$ environ ; quantité si faible qu'il est permis d'en discuter la véritable signification.

En résumé, *les acides à fonction mixte* peuvent manifester leur double fonction par les caractères thermiques de leur réaction sur les bases : le *caractère acide* se montre

dans tous les cas par un dégagement de chaleur proportionnel au nombre d'équivalents de base qui forment le véritable sel neutre, et indépendant de la quantité d'eau mise en présence. Au contraire, le *caractère alcoolique* se manifeste surtout par la réaction des bases dans les liqueurs très-concentrées, réaction dont les effets thermiques décroissent rapidement, à mesure que l'on étend d'eau ces liqueurs, et cessent de se manifester dès que la dilution est un peu considérable.

Ces mêmes phénomènes, cette même diversité se retrouvent jusqu'à un certain point dans l'étude des acides minéraux. Par exemple, l'acide sulfhydrique dissous se comporte, en présence de l'eau et des bases diluées, comme un acide monobasique, $H^2 S^2$, dont les véritables sels neutres, HMS^2, seraient représentés par les sulfhydrates des sulfures. Cette relation intéressante a été établie par M. Thomsen [1], dans ces derniers temps, par la discussion des phénomènes thermiques développés durant la réaction des bases sur l'acide sulfhydrique : la soude, par exemple, ne dégage pour ainsi dire pas de chaleur en agissant sur le sulfhydrate de sulfure de sodium étendu. Elle n'en dégage pas plus qu'en agissant sur le salicylate de soude étendu dans mes expériences; et cependant on peut obtenir un sulfure bibasique, Na^2S^2, dans des liqueurs suffisamment concentrées, précisément comme on obtient un salicylate bibasique, $C^{14}H^4Na^2O^6$.

On ne saurait contester, à mon avis, qu'il y ait parallélisme entre ces deux ordres de réactions, c'est-à-dire que l'acide sulfhydrique se comporte comme un acide à fonction mixte, au même titre que l'acide salicylique, caractère complexe que M. Thomsen n'avait pas aperçu.

Cette relation donne lieu à des explications fort intéressantes. En effet, les eaux thermales des Pyrénées, si

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXL, p. 522.

bien étudiées par M. Filhol, renferment des sulfures alcalins ; or, d'après les faits précédents, nous devons envisager les sulfures comme décomposés presque entièrement par l'eau en sulfhydrates et alcalis libres : conséquence dont il est facile d'apercevoir toute l'importance dans les applications physiologiques des eaux minérales.

On pourrait citer bien d'autres exemples de ces analogies entre les acides organiques à fonction complexe et les acides minéraux. En effet, les méthodes que je viens d'exposer ne sont pas spéciales à l'étude des composés organiques : l'opposition qui existe entre les sels alcalins normaux des acides forts, que l'eau ne décompose guère, et les sels basiques de plusieurs de ces mêmes acides, décomposables progressivement par la dilution, à la façon des alcoolates alcalins, cette opposition, dis-je, se retrouve dans un grand nombre de circonstances. Si l'on y joint l'étude thermique des sels acides et de leur décomposition progressive par l'eau, étude dont je présenterai bientôt les résultats détaillés ([1]), on aura une idée des caractères nouveaux introduits par les méthodes thermiques et dont il convient désormais de tenir compte dans la théorie générale des acides.

PARALLÈLE ENTRE LA FORMATION DES SELS SOLIDES ENGENDRÉS PAR LES ACIDES PICRIQUE, CHLORHYDRIQUE, AZOTIQUE, SULFURIQUE, ACÉTIQUE ET BENZOÏQUE;

Par M. BERTHELOT.

La fonction spéciale et en quelque sorte équivoque du phénol trinitré, qui joue le rôle d'un phénol dans certaines réactions et celui d'un acide véritable dans d'autres

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 207.

réactions, m'a engagé à soumettre à une étude approfondie la formation des picrates solides, en la comparant avec la formation des sels correspondants engendrés par divers acides normaux, tels que les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, acétique et surtout l'acide benzoïque, dont la parenté physique et chimique avec l'acide picrique est assez étroite : le tout constitue une sorte de monographie de la formation thermique des sels solides de soude, de potasse et d'ammoniaque formés par ces divers acides, sujet sur lequel je me propose de revenir.

§ I. *Formation thermique du picrate de soude.*

1. La formation du picrate de soude, sel que j'ai étudié d'abord, peut être définie complétement par les données suivantes :

1° Chaleur absorbée dans la dissolution de l'acide picrique cristallisé.

2° Chaleur absorbée dans la dissolution du picrate de soude.

3° Chaleur dégagée dans la dissolution de l'hydrate de soude solide.

4° Chaleur dégagée dans la réaction de l'acide picrique dissous sur la soude dissoute.

Voici les expériences que j'ai faites pour obtenir ces quatre données :

1° *Chaleur de dissolution de l'acide picrique.*

Cette chaleur ne peut guère être mesurée directement avec quelque précision, à cause de la faible solubilité de l'acide picrique et de la lenteur de sa dissolution ; mais on peut arriver au résultat par voie indirecte. En effet, l'acide picrique solide dégage moins de chaleur que l'acide dissous, en s'unissant avec une solution alcaline étendue, avec formation d'un sel dissous ; il en dégage moins, parce que l'acide solide absorbe de la chaleur en se dissolvant lui-

même. Quoique indirecte, cette voie est la plus sûre pour déterminer la chaleur de dissolution de l'acide picrique, attendu que la dissolution directe de l'acide dans l'eau est très-lente et ne donne lieu qu'à de faibles variations de température, en raison du peu de solubilité de l'acide.

Or j'ai trouvé une différence de $7^{Cal},10$ en traitant une solution qui renfermait un équivalent de soude par un équivalent (229 grammes) d'acide picrique, pris successivement sous forme solide et sous forme dissoute (une partie d'acide étant dissoute dans 133 parties d'eau). La quantité d'eau était la même dans les deux cas, c'est-à-dire que la soude était plus étendue lorsqu'on a opéré avec l'acide solide qu'avec l'acide dissous. La dilution ultérieure de la solution de soude, prise au degré employé dans le dernier essai, ne donne lieu qu'à des effets thermiques insensibles; dès lors il est permis de conclure qu'un équivalent d'acide picrique ($C^{12}H^3X^3O^2 = 229^{gr}$) absorbe $-7^{Cal},10$ lorsque cet acide se dissout dans 133 fois son poids d'eau.

2° *Chaleur de dissolution du picrate de soude.*

J'ai trouvé qu'un équivalent de picrate de soude séché à l'étuve, $C^{12}H^2NaX^3O^2$, absorbe
en se dissolvant dans 125 fois son poids d'eau.. $-6^{Cal},34$
dans 80 fois son poids d'eau.............. $-6^{Cal},54$
Je prendrai la moyenne................ $-6^{Cal},44$
comme représentant la chaleur de dissolution du picrate de soude, dans les conditions de dilution qui répondent à la formation de ce sel au moyen de l'acide picrique dissous.

3° *Chaleur de dissolution de l'hydrate de soude.*

J'ai trouvé que 1 équivalent d'hydrate de soude parfaitement pur, NaO,HO, en se dissolvant dans 60 fois son poids d'eau, dégage... $+9^{Cal},80$.

4° *Chaleur de neutralisation de l'acide picrique dissous par la soude dissoute.*

Cette quantité a été donnée plus haut (page 312); elle est égale à $+ 13^{Cal},8$.

Les nombres précédents permettent de calculer la chaleur dégagée par la formation du picrate de soude, dans diverses circonstances. On trouve ainsi les quantités de chaleur que voici :

	Cal
Acide dissous, base dissoute, sel dissous....	+ 13,8
Acide solide, base dissoute, sel dissous....	+ 6,7
Acide dissous, base dissoute, sel solide....	+ 20,2
Acide solide, base dissoute, sel solide.....	+ 13,1

Enfin la réaction rapportée à tous les corps complétement isolés de l'eau (acide, base, sel et eau *solides*) :

$$C^{12}H^3X^3O^2 + NaHO^2 = C^{12}H^2NaX^3O^2 + H^2O^2$$

dégage $+ 24^{Cal},3$ vers zéro (en supposant le sel et l'eau séparés l'un de l'autre après la réaction).

La formation du picrate de soude peut être comparée avec celle des sels minéraux stables, tels que le chlorure, le sulfate et l'azotate du même métal, ainsi qu'à celle de l'acétate de soude.

2. *Azotate de soude.* — J'ai trouvé ainsi, par des expériences personnelles [1] :

Azotate de soude dissous, avec l'acide et la base dissous	13,7
Azotate de soude sec, avec les mêmes composants.....	18,4

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau et séparés les uns des autres, l'acide azotique et l'eau étant liquides, mais la soude et l'azotate de soude solides,

$$AzO^6H + NaHO^2 = AzO^6Na + H^2O^2$$

dégagerait en plus la chaleur de dissolution de l'acide

---

[1] AzO^6H étendu $+ NaO$ étendue...... $+ 13,7$
Dissolution de AzO^6Na............ $- 4,7$

+ 7,6, et celle de l'hydrate de soude + 9,8; ce qui fait en tout.................................. $+35^{Cal},8$.

3. *Chlorure de sodium.* — J'ai trouvé [1] :

Chlorure de sodium dissous, avec l'acide et la base dissous	13,7
Chlorure de sodium sec, avec les mêmes composants..	14,8

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau, les produits demeurant séparés les uns des autres après réaction, l'acide chlorhydrique étant gazeux et l'eau liquide, la soude et le chlorure de sodium solides :

$$HCl + NaHO^2 = NaCl + H^2O^2$$

dégagerait en plus 17,4 + 9,8; ce qui fait en tout $+42^{Cal},0$.

4. *Sulfate de soude.* — J'ai trouvé [2] :

Sulfate de soude dissous, avec l'acide et la base dissous	+ 15,9
Sulfate de soude anhydre, avec les mêmes composants	+ 15,5

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau, les produits demeurant séparés les uns des autres après réaction, l'acide sulfurique et l'eau étant liquides :

$$SO^4H + NaHO^2 = SO^4Na + H^2O^2$$

dégagerait... $+33^{Cal},8$; ce chiffre s'élèverait à... + 34,7 avec l'acide sulfurique solide et l'eau solide vers zéro, c'est-à-dire tous les composants et composés étant ramenés à la forme solide.

---

(1) J'ai trouvé : HCl gazeux + eau.......... + 17,4
HCl dissous + NaO étendue + 13,7
Dissolution de NaCl....... − 1,1

(2) SO^4H cristallisé + eau (150 H^2O^2)............. + 8,03
SO^4H (cristallisable) liquéfié + eau (150 H^2O^2).. + 8,46
SO^4H dilué + NaO dissoute.................. + 15,87
Dissolution de SO^4Na sec........................ + 0,38

5. *Acétate de soude.* — J'ai trouvé (¹) :

Acétate de soude dissous avec l'acide et la base dissous.	13,3
Acétate de soude sec, avec les mêmes composants.....	9,2

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau, les produits demeurant séparés les uns des autres après réaction :

$$C^4H^4O^4 + NaHO^2 = C^4H^3NaO^4 + H^2O^2$$

dégagerait, l'eau et l'acide étant liquides..... $+ 19^{Cal},4$
tous les composants et composés étant solides.. $+ 18^{Cal},3$

6. Comparons maintenant la formation des divers sels de soude dans des conditions semblables :

1° On voit d'abord que la formation des quatre sels dissous, au moyen de l'acide et de la base dissoute, est équivalente ou à peu près au point de vue thermique. Au contraire, le picrate solide, qui est le moins soluble des quatre, dégage plus de chaleur que l'acétate, le chlorure, le sulfate et l'azotate correspondants, lorsqu'on le forme au moyen de la base dissoute et de l'acide dissous. Mais cette relation est renversée entre l'acétate, le chlorure et l'azotate, formés de la même manière; car l'acétate dégage moins de chaleur que les deux autres, bien qu'il soit le plus soluble, et le chlorure dégage également moins de chaleur que l'azotate, bien qu'il soit aussi plus soluble. Ces inégalités subsistent, quelle que soit la température de dissolution.

Enfin la transformation de la base et de l'acide solides en sel et eau solides, c'est-à-dire les quatre corps étant

---

(¹) $C^4H^4O^4$ solide + eau.................................. — 2,13
$C^4H^4O^4$ liquide + eau.................................. + 0,40
$C^4H^4O^4$ dilué + NaO dilué.......................... + 13,3
Dissol. de $C^4H^3NaO^4$ anhydre desséché dans le vide, à froid + 4,1
— fondu.......................... + 4,2

amenés au même état physique, dégage

Picrate de soude..........	+ 24,3
Sulfate de soude...........	+ 34,8
Acétate de soude..........	+ 18,3

Ces résultats montrent que la formation des sels n'est semblable au point de vue thermique que dans l'état de dissolution (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 324).

§ II. — *Formation thermique du picrate de potasse.*

1. J'ai déterminé d'abord les valeurs relatives au picrate de potasse :

1° *Dissolution de l'acide picrique*....... $+7^{\text{Cal}},10$

2° *Dissolution du picrate de potasse.*

J'ai dû employer une méthode indirecte pour déterminer la chaleur de dissolution de ce sel, à cause de sa très-faible solubilité. A cet effet, j'ai cherché la chaleur dégagée lorsque ce sel est précipité par double décomposition, en mélangeant la solution du picrate de soude avec la solution d'azotate de potasse.

Ayant reconnu, d'autre part, que la solution étendue du picrate de soude donne des effets thermiques négligeables lorsqu'on la mélange avec les dissolutions d'un sel neutre qui n'est capable de produire aucun précipité, tel que le chlorure de sodium, j'ai cru pouvoir admettre que la transformation du picrate de soude et de l'azotate de potasse en picrate de potasse et azotate de soude ne donnerait également lieu qu'à des effets très-petits, si tous les corps restaient en dissolution. Il est facile de vérifier en fait cette relation avec les solutions des picrates alcalins précédents, mais à la condition d'opérer avec des liqueurs tellement étendues que l'expérience perd toute précision.

Cela étant admis, la chaleur dégagée, lorsqu'on opère

avec des liqueurs capables de donner lieu à un précipité de picrate de potasse, peut être regardée comme représentant la chaleur de dissolution dudit sel.

Observons que les raisonnements précédents ne suffiraient pas pour autoriser cette hypothèse, si le sel se séparait tout d'abord à l'état amorphe et s'il éprouvait quelque changement ultérieur dans sa composition, sa structure ou sa cohésion, comme il arrive pour la plupart des précipités métalliques. *La chaleur théorique de dissolution de semblables précipités ne représente rien de défini*, parce qu'une même formule chimique s'applique à plusieurs états différents d'un même composé, voire même à plusieurs hydrates distincts. Quand ces états se produisent lentement, ce qui est un cas très-fréquent, leur définition thermique offre parfois d'extrêmes difficultés. Il en est autrement pour les corps faiblement solubles et qui prennent tout d'abord, au moment où ils se séparent de l'eau, leur forme définitive. Or tel est le cas du picrate de potasse : ce sel apparaît en cristaux anhydres dès les premiers moments, c'est-à-dire que la chaleur dégagée correspond réellement à la formation du sel dans son état définitif. On est donc autorisé à tirer des données précédentes sa chaleur de dissolution.

Dans tous les cas, il est d'ailleurs indispensable de recueillir et de peser le sel réellement précipité, afin de tenir compte de celui qui demeure dissous.

En fait, j'ai déterminé la chaleur dégagée lorsqu'on mélange les dissolutions d'azotate de potasse (50 grammes dans 1 litre) et de picrate de soude (52 grammes dans 1 litre), à volumes équivalents, ce qui donne lieu à la précipitation du picrate de potasse :

$$\begin{aligned}&(C^{12}H^2NaX^3O^2 + Aq) + (AzO^6K + Aq)\\&= C^{12}H^2KX^3O^2 + (AzO^6Na + Aq').\end{aligned}$$

Cette réaction dégage $+10^{Cal},0$, pour 1 équivalent de picrate réellement précipité.

Le chiffre brut a été trouvé égal à + 9,0 ; mais la pesée du picrate précipité a montré qu'un neuvième du sel était demeuré en dissolution.

La chaleur de dissolution du picrate de potasse peut donc être regardée comme égale à — $10^{Cal},0$ environ,

Valeur qui ne s'écarte pas beaucoup de celle d'un équivalent d'azotate de potasse, soit — $8^{Cal},3$.

Cependant il existe entre le picrate et l'azotate de potasse une très-grande différence de solubilité. On voit par là que la chaleur de dissolution d'un corps ne présente aucune relation simple avec son coefficient de solubilité.

3° *Dissolution de la potasse.*

J'ai trouvé qu'un équivalent d'hydrate de potasse pur, KHO^2, dégage en se dissolvant dans 80 fois son poids d'eau : + $12^{Cal},50$.

4° *Union de l'acide picrique dissous et de la potasse dissoute avec formation de potasse dissoute* (page 312) : + $13^{Cal},7$.

D'après les nombres précédents, la formation du picrate de potasse, dans diverses circonstances, dégage :

Acide dissous, base dissoute, sel dissous..	+ 13,7
Acide solide, base dissoute, sel dissous...	+ 6,6
Acide dissous, base dissoute, sel solide...	+ 23,7
Acide solide, base dissoute, sel solide....	+ 16,6

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau, les produits demeurant séparés les uns des autres après réaction à la température ordinaire :

$$C^{12}H^3X^3O^2 + KHO^2 = C^{12}H^2KX^3O^2 + H^2O^2 \text{ dégagerait } + 29^{Cal},1.$$

Enfin la transformation de l'acide picrique solide et de la potasse solide en picrate solide et eau solide dégagerait + $30^{Cal},5$; c'est-à-dire $6^{Cal},2$ de plus que la formation du picrate de soude.

Voici d'autres termes de comparaison, relatifs à la formation des sels minéraux stables, à partir de la base et de l'acide dissous.

2. *Azotate de potasse.* — D'après mes expériences personnelles [1] :

Azotate de potasse dissous avec l'acide et la base dissous.	13,8
Azotate de potasse sec (mêmes composants).........	22,1

La réaction rapportée aux corps complétement isolés les uns des autres, l'acide et l'eau étant liquides :

$$AzO^6H + KHO^2 = AzO^6K + H^2O^2 \quad \text{dégagerait} \quad +42,2,$$

c'est-à-dire $+ 6^{Cal},4$ de plus que la formation de l'azotate de soude : c'est à peu près la même différence que pour les picrates de potasse et de soude.

3. *Chlorure de potassium.* — J'ai trouvé [2] :

Chlorure de potassium dissous, acide et base dissous...	13,6
Chlorure de potassium sec (mêmes composants)......	17,8

La réaction rapportée aux corps complétement isolés les uns des autres, l'acide étant gazeux et l'eau liquide :

$$HCl + KHO^2 = KCl + H^2O^2 \quad \text{dégagerait} \quad +47^{Cal},7,$$

c'est-à-dire $5^{Cal},7$ de plus que la formation du chlorure de sodium; chiffre qui ne diffère pas beaucoup des valeurs 6,4 et 6,2 trouvées plus haut pour les azotates et les picrates.

4. *Sulfate de potasse.* — J'ai trouvé par expérience [3] :

Sulfate de potasse dissous, acide et base dissous....	+15,7
Sulfate de potasse sec (mêmes composants)........	+18,7

---

[1]	AzO^6H dissous + KO dissoute.......	+13,8
	Dissolution de AzO^6K...............	— 8,3
[2]	HCl dissous + KO dissoute..........	+13,6
	Dissolution de KCl................	— 4,2
[3]	SO^4H dilué + KO dilué............	+15,7
	Dissolution de SO^4K...............	— 3,0

La réaction rapportée aux corps complétement isolés les uns des autres, l'acide et l'eau étant liquides :

$$SO^4H + KHO^2 = SO^4K + H^2O^2 \quad \text{dégagerait} \quad +39,7.$$

Enfin la transformation de l'acide solide et de la base solide en sel et en eau solide : $+40^{Cal},7$.

Ce chiffre surpasse de $+5^{Cal},9$ la valeur analogue relative au sulfate de potasse, différence très-voisine de celle qui concerne les picrates, chlorures et azotates.

5. *Acétate de potasse.* — J'ai trouvé [1] :

Acétate de potasse dissous, acide et base dissous....	+13,3
Acétate de potasse sec (mêmes composants)........	+10,1

La réaction rapportée aux corps isolés les uns des autres, l'acide et l'eau étant liquides :

$$C^4H^4O^4 + KHO^2 = C^4H^3KO^4 + H^2O^2 \quad \text{dégagerait} \quad +23,0;$$

enfin la transformation de l'acide solide et de la base solide en sel et eau solide : $+21^{Cal},9$.

Ce chiffre surpasse encore de $+3^{Cal},4$ la valeur relative à l'acétate de soude ; différence qui n'est guère que la moitié des valeurs analogues relatives aux azotates, aux chlorures et aux picrates.

D'après ces nombres, la formation des cinq sels dissous, au moyen de leurs composants dissous, dégage à peu près la même quantité de chaleur. Sous la forme solide, le picrate de potasse, le moins soluble des trois, l'emporte sur les deux autres ; mais cette relation inverse entre les solubilités et les quantités de chaleur dégagées ne subsiste plus entre le sulfate, le chlorure et l'azotate de potasse. Le chlorure, par exemple, est beaucoup plus soluble que l'azotate vers zéro ; mais les solubilités deviennent égales au voisi-

---

(1)

$C^4H^4O^4$ dilué + KO étendue....................	+13,3
Dissolution de $C^4H^3KO^4$ séché dans le vide, à froid.	+ 3,27
» » fondu..................	+ 3,21

nage de 20 à 25 degrés; puis l'azotate l'emporte de plus en plus. Les chaleurs de dissolution ne paraissent offrir aucune relation simple qui corresponde à ces variations.

Enfin il existe une différence à peu près constante entre la chaleur dégagée par la formation d'un sel de potasse et celle qui répond à la formation d'un sel de soude, engendré par l'un des quatre acides picrique, azotique, chlorhydrique, sulfurique. Lorsqu'on rapporte la réaction aux corps (acide, base, sel) séparés de l'eau, cette différence à peu près constante s'élève à $+ 6^{\text{Cal}},0$ environ.

Cette constance résulte d'une différence également presque constante (+ 3,5) entre les chaleurs de dissolution des azotates et des picrates de potasse, comparés aux sels de soude correspondants. La même différence existe entre les chaleurs de dissolution des sulfates de potasse et de soude (+ 3,4) et entre celles des chlorures (+ 3,0). Elle répond à peu près à celles des hydrates alcalins eux-mêmes (+ 2,7) : circonstance qui tend à lui faire attribuer une signification théorique.

Cependant il ne faudrait pas trop généraliser ces résultats. En effet les deux benzoates fournissent une différence moindre entre leurs chaleurs de dissolution (+ 2,3), comme je le dirai tout à l'heure; l'écart est moindre encore entre les deux acétates (+ 0,9), entre les deux bicarbonates (+ 1,0), enfin entre les deux carbonates neutres et anhydres (— 0,5) de potasse et de soude. La relation que les trois premiers groupes de sels sembleraient faire entrevoir n'est donc point générale, bien qu'elle indique une certaine analogie entre les états moléculaires (sous la forme solide) des quatre séries de sels qui la présentent. Cette analogie résulte du fait que la différence entre les travaux accomplis pendant la dissolution des sels de potasse et de soude correspondants demeure à peu près constante pour les quatre séries. Elle paraît signaler une *cohésion semblable* pour ces quatre séries de sels.

§ III. — *Formation thermique du picrate d'ammoniaque.*

1. Le calcul de cette formation se conclut des données suivantes :

1° *Dissolution de l'acide picrique :* $+7^{\mathrm{Cal}},10$.

2° *Dissolution du picrate d'ammoniaque.*

J'ai déterminé la chaleur absorbée dans cette opération par le même procédé que pour le picrate de potasse.

J'ai trouvé que la précipitation du picrate d'ammoniaque, par la réaction du picrate de soude sur l'azotate d'ammoniaque dissous,

$$C^{12}H^{2}NaX^{2}O^{2} + AzO^{6}Am = C^{12}H^{2}AmXO^{2} + AzO^{6}Na$$

dégage.. $+8,70$
pour 1 équivalent de picrate d'ammoniaque réellement précipité. On peut regarder (*voir* p. 335) ce chiffre, pris avec le signe contraire.............................. $-8,7$,
comme représentant la chaleur de dissolution du picrate d'ammoniaque. Il diffère d'un quart de la chaleur de dissolution de l'azotate d'ammoniaque........... $-6,1$.

3° *Dissolution de l'ammoniaque.*

Le gaz ammoniac, en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, dégage pour AzH^3 :

D'après Favre et Silbermann	$+8,74$
D'après Thomsen.................	$+8,43$
Moyenne...........	$+8,6$

4° *Union de l'acide et de la base dissoute.*

Elle dégage, d'après mes essais (p. 312) : $+12,7$.

D'après les nombres précédents, la formation du picrate

d'ammoniaque, dans diverses circonstances, dégage :

Acide dissous, base dissoute, sel dissous. . . .	12,7
Acide solide, base dissoute, sel dissous. . . .	5,6
Acide dissous, base dissoute, sel solide. . . .	21,4
Acide solide, base dissoute, sel solide.	14,3

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau, c'est-à-dire au gaz ammoniac, à l'acide solide, au sel solide et à l'eau liquide :

$$C^{12}H^3X^3O^2 + AzH^3 = C^{12}H^3X^3O^2, AzH^3 \quad \text{dégagerait} \quad +22{,}9;$$

c'est le même chiffre que pour le picrate de soude.

Comparons encore la formation du picrate d'ammoniaque avec celles de l'azotate, du sulfate et du chlorhydrate, depuis la base et l'acide dissous.

2. *Azotate d'ammoniaque.* — J'ai trouvé [1] :

Azotate d'ammoniaque dissous, acide et base dissous.	12,5
Azotate d'ammoniaque solide (mêmes composants). . .	18,7

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau :

$$AzO^6H + AzH^3 = AzO^6H, AzH^3 \quad \text{dégage} \quad +34{,}9,$$

à peu près la même quantité que pour l'azotate de soude.

3. *Chlorhydrate d'ammoniaque.* — J'ai trouvé [2] :

Chlorhydrate d'ammoniaque dissous, acide et base dissous	12,4
Chlorhydrate d'ammoniaque solide (mêmes composants). .	16,4

La réaction rapportée aux corps complétement isolés de l'eau, etc. :

$$HCl + AzH^3 = AzH^3, HCl \quad \text{dégage} \quad +42{,}4;$$

le même nombre sensiblement que pour la formation du chlorure de sodium.

---

[1]

AzO^6H dilué + AzH^3 étendue.	+ 12,5
Dissolution de AzO^6Am.	− 6,2

[2]

HCl dilué + AzH^3 étendue.	+ 12,4
Dissolution de AzH^3, HCl.	− 4,0

4. *Sulfate d'ammoniaque.* — J'ai trouvé [1] :

Sulfate d'ammoniaque dissous, acide et base dissous.	+ 14,5
Sulfate d'ammoniaque solide (mêmes composants)..	+ 15,8

La réaction rapportée au gaz ammoniac, à l'acide liquide, au sel solide et à l'eau liquide, c'est-à-dire aux composants dans leur état actuel :

$SO^4H + AzH^3 = SO^4H, AzH^3$ dégage.........	+ 32,8
Si l'acide était solide et l'eau également........	+ 33,8

à peu près les mêmes valeurs que pour le sulfate de soude.

Dans ces quatre exemples, la formation du sel de soude et la formation du sel d'ammoniaque correspondant, ramenées à des conditions comparables, dégagent à peu près la même quantité de chaleur. Cette relation existe également entre les deux benzoates de soude et d'ammoniaque. Elle donne lieu à des remarques semblables à celles qui ont été faites plus haut pour les sels de soude, comparés aux sels de potasse (p. 339).

§ IV. — *Formation thermique des benzoates.*

1. Désirant pousser plus loin le parallèle entre les quantités de chaleurs dégagées par la formation des divers sels, j'ai étudié la formation thermique des benzoates, choisissant à dessein l'acide benzoïque, parce que l'état physique de ce corps, sa faible solubilité, sa formule et sa composition chimique, enfin sa fonction d'acide monobasique offrent de grandes analogies avec les propriétés de l'acide picrique.

2. *Méthodes d'expérimentation.* — Cette étude n'a pas été sans difficultés; aussi me paraît-il utile de dire com-

---

[1]

SO^4H dilué + AzH^3 étendu..........	+ 14,5
Dissolution de So^4HAzH^3 sec.........	— 1,3

ment j'ai procédé. J'ai eu recours à trois méthodes différentes, qui se contrôlent les unes les autres; elles reposent sur cinq ordres distincts de données numériques, que je vais d'abord signaler.

1° *Chaleurs de neutralisation.* — J'ai d'abord employé les méthodes ordinaires, c'est-à-dire que j'ai cherché la chaleur dégagée pendant la saturation de l'acide benzoïque dissous par la potasse : elle a été trouvée égale à $14^{Cal},0$; la formation de benzoate d'ammoniaque a fourni.. 11,9.

Mais ces nombres ne sont qu'approximatifs; ils offrent chacun une incertitude d'un dixième environ de leur valeur, à cause de l'extrême dilution des liqueurs ($2^{gr},2$ d'acide par litre), dilution que je n'ai pu éviter en raison de la faible solubilité de l'acide benzoïque.

2° *Dissolution de l'acide benzoïque.* — Pour obtenir les chiffres relatifs à l'acide benzoïque sec, j'ai dissous un poids connu d'acide cristallisé dans des solutions alcalines diluées : j'ai reconnu ainsi, par voie de différence, que la chaleur de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau est comprise entre $6^{Cal},0$ et $7^{Cal},0$.

Je n'ai pas réussi à obtenir une approximation plus grande, ayant été réduit à opérer sur des poids d'acide peu considérables, parce que je n'ai pas pu exécuter des expériences correctes, toutes les fois que j'ai essayé de dissoudre des poids un peu notables d'acide benzoïque dans les solutions alcalines. Ce qui rend les expériences si incertaines, c'est que la dissolution de l'acide dans la potasse ou dans la soude étendues est lente, pénible et très-difficile à rendre totale, à la température ordinaire.

3° *Dissolution des benzoates.* — Pour pousser jusqu'au bout ces résultats, avant de tenter une autre méthode, j'ai préparé les benzoates de potasse et de soude purs, je les ai desséchés à l'étuve, de façon à les obtenir anhydres, et j'ai déterminé la chaleur de dissolution des deux sels dans l'eau; ce dernier résultat peut être obtenu avec une

assez grande précision ; les chiffres observés seront donnés plus bas.

4° *Décomposition des benzoates par l'acide chlorhydrique.* — Cela fait, j'ai déterminé la chaleur de formation des benzoates par une méthode plus précise que la méthode directe, je veux dire en versant dans les solutions des benzoates l'acide chlorhydrique étendu. J'employais cet acide dans la proportion d'un peu plus d'un équivalent d'acide chlorhydrique pour un équivalent de benzoate et je mesurais la chaleur dégagée.

En opérant ainsi, l'acide benzoïque se précipite en majeure partie sous forme solide, une petite quantité demeurant dissoute. Cette dernière quantité étant supposée connue, d'après la solubilité normale de l'acide benzoïque dans l'eau et le volume de la liqueur employé, on peut calculer la chaleur qui se dégagerait si la totalité de l'acide était réellement précipitée, en se fondant sur les nombres trouvés plus haut dans les expériences 2°, lesquels nombres suffisent à cet objet, malgré leur faible approximation, parce que la correction correspondante est une petite quantité.

Ce procédé, quoique imparfait, est le meilleur que j'aie imaginé pour trouver la chaleur de formation des benzoates, à partir de l'acide cristallisé. En effet, cette chaleur de formation se déduit des nombres observés, en retranchant la chaleur de formation du chlorure de potassium dissous de la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur le benzoate de potasse.

5° *Précipitation fractionnée.* — J'ai contrôlé les résultats obtenus par une troisième méthode, celle de la précipitation fractionnée, c'est-à-dire que j'ai versé dans la solution du même benzoate alcalin, concentrée au même degré, l'acide chlorhydrique par tiers d'équivalent, et j'ai mesuré la chaleur dégagée après chaque addition d'acide chlorhydrique.

En opérant ainsi, l'addition du premier tiers d'acide chlorhydrique fournit à la fois de l'acide benzoïque dissous et de l'acide benzoïque précipité ; le deuxième et le troisième tiers ne fournissent guère que de l'acide benzoïque précipité. En effet, la liqueur se trouve saturée d'acide benzoïque avant la seconde addition d'acide chlorhydrique, aussi bien qu'avant la troisième. Il ne peut donc s'en dissoudre une nouvelle proportion qu'à la faveur de l'eau additionnelle, c'est-à-dire de l'eau mêlée avec l'acide chlorhydrique ajouté à chaque fois. Or le volume de cette eau, dans mes essais, représentait seulement la vingt-cinquième partie du volume de la liqueur première. Cette eau additionnelle dissout seulement quelques milligrammes d'acide benzoïque, que l'on peut négliger sans erreur sensible. Par suite, les chiffres obtenus lors des deux dernières additions d'acide chlorhydrique représentent sensiblement la différence entre les chaleurs de neutralisation de l'alcali par l'acide chlorhydrique étendu et par l'acide benzoïque cristallisé, sans aucune correction, mais en admettant qu'il ne se forme pas de benzoate acide intermédiaire ; hypothèse qui peut être contrôlée par la concordance des résultats thermiques produits par l'addition du second tiers et du troisième tiers d'équivalent d'acide chlorhydrique.

3. Après avoir fait ces expériences sur les benzoates de potasse et de soude, je les ai reproduites sur le benzoate d'ammoniaque. Ce sel, après avoir été séché à l'étuve, présentait une réaction acide ; mais l'analyse complète du sel a prouvé que cette réaction correspondait à une très-faible quantité d'acide benzoïque libre (3,5 pour 100), le reste étant constitué par du benzoate d'ammoniaque pur. Les résultats ci-dessous ont été rapportés par le calcul au benzoate d'ammoniaque réel, en retranchant du poids du sel employé les 3,5 centièmes d'acide benzoïque libre (lesquels demeurent à peu près complétement non dissous lorsqu'on traite le sel par l'eau).

Voici les chiffres obtenus et les calculs dont ils fournissent les éléments.

4. *Valeurs numériques.*

1re MÉTHODE OU MÉTHODE DIRECTE.

1° *Chaleurs de neutralisation.*

	Cal
Acide benzoïque dissous et potasse dissoute......	+ 14,0
Acide benzoïque dissous et ammoniaque dissoute..	+ 11,9

Ces nombres sont approximatifs.

2° *Chaleur de dissolution de l'acide benzoïque.*

Acide benzoïque dans l'eau : — $6^{Cal},0$ à — $7^{Cal},0$

Ce nombre est approximatif.

3° *Chaleurs de dissolution des benzoates :*

	Cal
Benzoate de soude anhydre (1 partie + 50 parties d'eau) : pour 1 équivalent $C^{14}H^5NaO^4$, 1er essai.	+ 0,75
2e essai.	+ 0,82
Moyenne......	+ 0,78
Benzoate de potasse sec (1 partie + 50 parties d'eau); pour $C^{14}H^5KO^4$: deux essais identiques.	— 1,48
Benzoate de chaux sec (1 partie + 120 parties d'eau); pour $C^{14}H^5CaO^4$: deux essais identiques	+ 2,34
Benzoate d'ammoniaque (1 partie + 120 parties d'eau); pour $C^{14}H^6O^4, AzH^3$: deux essais identiques..................................	— 2,69

2e MÉTHODE (INVERSE).

1° *Chaleurs de dissolution des benzoates.*

Ce sont les valeurs ci-dessus.

2° *Décomposition des benzoates dissous par l'acide chlorhydrique étendu, employé en léger excès.*

Pour 1 équivalent de sel dissous dans les quantités d'eau indiquées quelques lignes plus haut (*voir* au tableau des

chaleurs de dissolution), le chlorure de potassium demeurant entièrement dissous, ainsi qu'une petite partie de l'acide benzoïque, j'ai trouvé directement, et sans aucune correction :

			Cal
Benzoate de soude et acide chlorhydrique		...	+ 5,42
Benzoate de potasse	id.	...	+ 5,31
Benzoate d'ammoniaque	id.	...	+ 5,32
Benzoate de chaux	id.	...	+ 5,22

Ces nombres diffèrent à peine les uns des autres. Or nous savons que les saturations de la potasse, de la soude et de la chaux par l'acide chlorhydrique dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur. Il résulte de ce fait, combiné avec les chiffres précédents, qu'il en est de même de l'acide benzoïque, et ce résultat important est indépendant des valeurs numériques absolues, aussi bien que des calculs qui vont suivre.

Faisons maintenant la correction rendue nécessaire par cette circonstance que dans les conditions de nos expériences une petite quantité d'acide benzoïque demeure dissoute. Admettons que 300 centimètres cubes de liqueur dissolvent 1 gramme d'acide benzoïque, ce qui est la moyenne des meilleures observations; admettons en outre que 1 équivalent d'acide absorbe en se dissolvant $-6^{Cal},5$, valeur approximative trouvée plus haut, et qui suffit à la rigueur quand elle s'applique à une petite correction. Les chiffres précédents, rapportés à une séparation totale d'acide benzoïque solide par l'acide chlorhydrique étendu et à la formation du chlorure dissous (réaction théorique)

$$(C^{14}H^5MO^4 + Aq) + (HCl + Aq) = C^{14}H^6O^4 + (KCl + Aq)$$

ont donné, après correction :

			Cal
Benzoate de soude et acide chlorhydrique		.....	6,7
Benzoate de potasse	id.	.....	6,7
Benzoate d'ammoniaque	id.	.....	6,6
Benzoate de chaux	id.	.....	6,8

3e MÉTHODE (SATURATION FRACTIONNÉE).

Comme contrôle, j'ai exécuté le même calcul, en partant de la chaleur dégagée pendant la saturation du deuxième et du troisième tiers du benzoate de soude par l'acide chlorhydrique, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 344). J'ai trouvé en effet par expérience :

2e tiers............	2,18
3e tiers............	2,35
Moyenne.....	$2,26 \times 3 = 6^{Cal},78$.

Ce chiffre concorde avec le résultat du calcul précédent.

5. En définitive, j'adopterai les nombres fournis par la seconde méthode, tels qu'ils viennent d'être calculés. Il est facile d'en conclure la chaleur dégagée pendant *la saturation de l'acide benzoïque cristallisé par les alcalis dissous*, avec formation des sels dissous. En effet, cette quantité représente la différence entre la chaleur de formation des chlorures et la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur les benzoates dissous, avec précipitation totale de l'acide benzoïque; on a donc pour la réaction :

$$C^{14}H^6O^4 + (MO + Aq) = (C^{14}H^5MO^4 + Aq)$$

	Cal
Benzoate de soude, acide solide, base dissoute, sel dissous....................	$13,7 - 6,7 = 7,0$
Benzoate de potasse, acide solide, etc.....	$13,6 - 6,7 = 6,9$
Benzoate d'ammoniaque, acide solide, etc..	$12,3 - 6,6 = 5,7$
Benzoate de chaux, acide solide, base dissoute, sel dissous..................	$13,9 - 6,8 = 7,1$

Ces données sont celles que je regarde comme les plus voisines de la vérité, dans l'étude de la formation thermique des benzoates.

La réaction rapportée à l'*acide benzoïque dissous*

$$(C^{14}H^{6}O^{4} + Aq) + (MO + Aq) = (C^{14}H^{5}MO^{4} + Aq'),$$

se calcule en ajoutant aux nombres ci-dessus la chaleur de dissolution de l'acide solide, avec le signe contraire :

	Cal
Soude	7,0 + 6,5 = 13,5
Potasse	6,9 + 6,5 = 13,4
Chaux	7,1 + 6,5 = 13,6
Ammoniaque	5,7 + 6,5 = 12,2

Mais ces derniers chiffres n'offrent pas une très grande précision, puisque la chaleur de dissolution de l'acide benzoïque n'est connue qu'approximativement. Ils ne s'écartent pas trop des valeurs 14,0 et 11,9 trouvées directement pour deux de ces bases, par un procédé à la vérité peu sensible.

Quoi qu'il en soit, ces valeurs sont à peu près les mêmes que celles qui représentent la saturation des bases alcalines par les acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc., dissous.

On remarquera aussi que l'ammoniaque dégage un peu moins de chaleur en s'unissant avec l'acide benzoïque que la potasse et la soude. L'écart s'élève à 1,3 environ; c'est-à-dire qu'il est le même que pour les azotates et les chlorures; ce qui est une nouvelle vérification.

§ V. — *Comparaison entre la formation thermique des picrates et celle des benzoates.*

Ces nombres étant donnés, on en conclut le tableau suivant, qui permet de comparer la formation des picrates avec celle des benzoates.

	Potasse.		Soude.		Ammoniaque.	
	Picrate.	Benzoate.	Picrate.	Benzoate.	Picrate.	Benzoate.
Ac. diss., base diss., sel diss.	13,7	13,6	13,8	13,5	12,7	12,2
Ac. sol., base diss., sel diss.	6,6	7,1	6,7	7,0	5,6	5,7
Ac. diss., base diss., sel sol.	23,7	15,1	20,2	12,7	21,4	14,9
Ac. sol., base diss., sel sol.	16,6	8,6	13,1	6,2	14,3	8,4
Tous les corps sép. de l'eau.	29,1	21,1	22,9	16,0	22,9	17,0

On voit que les quantités de chaleurs dégagées dans la formation parallèle des deux séries de sels sont à peu près les mêmes lorsqu'on les rapporte aux sels dissous, que les acides soient eux-mêmes dissous ou solides, conformément à ce qui a été exposé plus haut pour les picrates comparés aux chlorures, aux acétates et aux azotates.

Au contraire, la formation des picrates secs dégage, dans tous les cas, bien plus de chaleur que celle des benzoates anhydres, sans que rien vienne distinguer d'une manière essentielle cette formation de celles des azotates, des acétates ou des chlorures alcalins.

Terminons par le tableau suivant, qui exprime la transformation d'un acide solide et d'une base solide en sel solide et eau solide :

	Sel de potasse.	Sel de soude.
Sulfate..........	+ 40,6	+ 34,7
Acétate..........	+ 21,9	+ 18,5
Benzoate.........	+ 22,5	+ 17,4
Picrate..........	+ 30,5	+ 24,3

Ce tableau fait surtout ressortir l'analogie thermique qui existe entre la formation des acétates et celles des benzoates solides; analogie masquée par la différence d'état des deux acides, lorsqu'on les prend sous la forme qu'ils affectent à la température ordinaire. Au contraire, les picrates sont intermédiaires entre les acétates et les sulfates, c'est-à-dire qu'ils ne donnent lieu à aucun rapprochement général.

NOTE SUR LE DOSAGE DE L'URÉE;

PAR M. M. BOYMOND.

Dans ma Thèse ([1]), présentée à l'École de Pharmacie de Paris, j'ai donné un résumé des nombreux travaux publiés jusqu'à ce jour sur l'urée : histoire chimique, formation physiologique, état naturel, variations de quantité dans l'organisme sain ou malade, influence des médicaments, action des réactifs, préparation, formation artificielle à l'aide des cyanates ou par l'action des agents oxydants sur les matières albuminoïdes, état de l'urée dans l'urine, procédés d'extraction et de recherche dans les liquides de l'économie, procédés de dosage, etc.

J'ai repris une expérience relative à l'action du zinc sur l'azotate d'urée. Dans cette réaction, qui est très-vive, j'ai constaté la production de volumes égaux d'azote et d'acide carbonique et la formation d'ammoniaque. Millon, qui parle de cette réaction d'une manière très-sommaire, n'a signalé que la production d'azote, en ajoutant que l'acide azotique seul est détruit.

En passant en revue les divers procédés de dosage de l'urée (*Lecanu, Heintz* et *Ragsky, Bunsen, Liebig, Leconte, Davy, Millon* et *Gréhant*), j'ai constaté que chacun d'eux entraîne avec lui ou des causes d'erreur, des corrections, ou des obstacles à l'exécution ([2]).

([1]) *De l'Urée, Physiologie, Chimie, Dosage.* In-8°, 167 pages. Paris, 1872, J.-B. Baillière et fils. (Thèse couronnée par la Société de Pharmacie de Paris.)

([2]) J'ai omis dans ce travail le procédé de dosage récemment proposé par Knop et mis en application par Hüfner, procédé qui consiste à traiter la solution d'urée par l'*hypobromite de baryte* ou l'*hypobromite de soude* et à recueillir l'azote produit dans un tube gradué à compartiments et à robinets. Ce procédé, prenant place à côté de ceux de Leconte, Davy, H. Jones, est plus avantageux que ceux-ci, en ce sens qu'on recueille tout

Le dosage de l'urée, fondé sur la décomposition de celle-ci en produits gazeux par l'acide azoteux, m'ayant paru mériter le plus de confiance, j'ai cherché à utiliser ce dernier réactif dans des conditions autres que celles de Millon et M. Gréhant. J'ai pensé qu'il serait possible d'opérer cette décomposition et de doser l'urée d'après la perte de poids subie par l'appareil où se produirait la réaction, en opérant d'une manière analogue au dosage de l'acide carbonique par les méthodes de Frésénius, Will, Mohr, etc. Pour réaliser ce projet, deux conditions étaient nécessaires :

1° Préciser d'abord l'action de l'acide azoteux sur l'urée et chercher quels sont les corps formés après cette action ;

2° Trouver un appareil qui, par sa construction et sa légèreté, permette d'opérer la décomposition dans toutes les conditions requises, et permette d'apprécier les pertes de poids les plus minimes.

Cela fait, j'ai aussi recherché quelle pouvait être l'influence de l'acide azoteux sur diverses matières que l'urine contient à l'état physiologique ou pathologique.

Action de l'acide azoteux sur l'urée. — Cette action a été interprétée de diverses manières. Quelques chimistes n'admettent pas la formation de volumes égaux d'azote et d'acide carbonique et donnent l'équation suivante :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2\,AzO^3 = 4\,HO + 4\,Az + 2\,CO^2$$

(*Gerhardt*, *Wurtz*, *Hoppe-Seyler*, *Limpricht*, *Gorup-Besanez*). La plupart des auteurs classiques ont reproduit cette manière de voir.

---

l'azote qui doit se former. [W. Knop, *Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniak-und Harnstoffverbindungen* (*Zeitschrift für analyt. Chemie*, t. IX, p.225. — G. Hüfner, *Ueber die Anwendung des unterbromigsauren Natron als Reagens*) *Journal für praktische Chemie*. N. F., Bd. 3, n° 1, p. 1-27).]

Prévost et Dumas, en faisant l'analyse organique de l'urée par l'oxyde de cuivre, avaient déjà constaté que l'urée se dédouble en volumes égaux d'azote et d'acide carbonique. Millon et Wœhler admettent la décomposition de l'urée en volumes égaux par l'acide azoteux, mais sans la formuler. M. Berthelot traduit cette réaction par l'équation

$$C^2H^4Az^2O^2 + 6O = 4HO + 2Az + 2CO^2.$$

M. Gréhant a utilisé la décomposition de l'urée en ces deux gaz dans le dosage de cette substance au moyen du réactif de Millon et de la pompe à mercure. Hoppe-Seyler a contesté ses résultats; mais la réaction est trop frappante pour qu'il soit possible de les infirmer. Cette décomposition de l'urée a également lieu dans l'action du chlore, des hypochlorites (*H. Davy*) et de tous les corps oxydants.

Il y a en outre, dans cette réaction, une production constante d'ammoniaque, dont il est facile de vérifier la présence en traitant le résidu de l'opération par la potasse caustique.

La vraie réaction de l'acide azoteux sur l'urée doit être exprimée par l'équation suivante :

$$C^2H^4Az^2O^2 + AzO^3 = HO + AzH^3 + 2Az + 2CO^2$$

ou

$$C^2H^4Az^2O^2 + AzO^5, HO + AzO^3$$
$$= HO + AzH^3, AzO^5, HO + 2Az + 2CO^2.$$

Cette production d'ammoniaque a déjà été signalée par Liebig, Wœhler, Ludwig, Krohmeyer, et relatée par Neubauer et Schlossberger. A plusieurs reprises, j'ai dosé l'ammoniaque produite dans cette réaction par les méthodes de Boussingault et Peligot, et la concordance des résultats obtenus avec les calculs de la théorie m'a permis de constater l'exactitude de cette équation.

En résumé, *l'acide azoteux, en agissant sur l'urée, produit de l'eau, de l'ammoniaque et des volumes égaux d'azote et d'acide carbonique.*

La réaction, en ce qui concerne les gaz dégagés, peut se résumer ainsi :

$$C^2H^4Az^2O^2 = 2\,Az + 2\,CO^2$$
$$60 = \underbrace{28 + 44}_{72}$$

c'est-à-dire que 60 grammes d'urée produisent 72 grammes d'azote et d'acide carbonique, ou que 100 grammes d'urée produisent 120 grammes de ces gaz. On voit par là que ce corps produit un poids de gaz plus élevé que le sien et susceptible d'être apprécié facilement par la pesée. Il fallait donc trouver un appareil où la réaction pût s'effectuer convenablement et dont le poids permît de le placer sur une balance de précision. Les appareils de Geissler et Alvergniat [1], figurés ci-contre, remplissent ces conditions; leur poids, vides, est de 45 à 50 grammes et, avec les liquides nécessaires, de 80 à 90 grammes au plus. D'après le calcul ci-dessus, $0^{gr},20$ d'urée doivent produire une perte de poids de $0^{gr},240$; de nombreux essais, faits avec de l'urée parfaitement pure et desséchée à 100 degrés, ont donné les résultats les plus satisfaisants. Ainsi j'ai obtenu plusieurs fois le chiffre 0,240 et des chiffres tantôt supérieurs, tantôt inférieurs, mais cela dans des limites très-étroites : 0,235, 0,238, 0,242, 0,244.

Le réactif que j'emploie pour cette opération est le réactif de Millon, mais en solution plus concentrée que ne l'a indiqué ce chimiste; il consiste en une sorte de mélange d'acide azoteux, d'azotite et d'azotate de mercure.

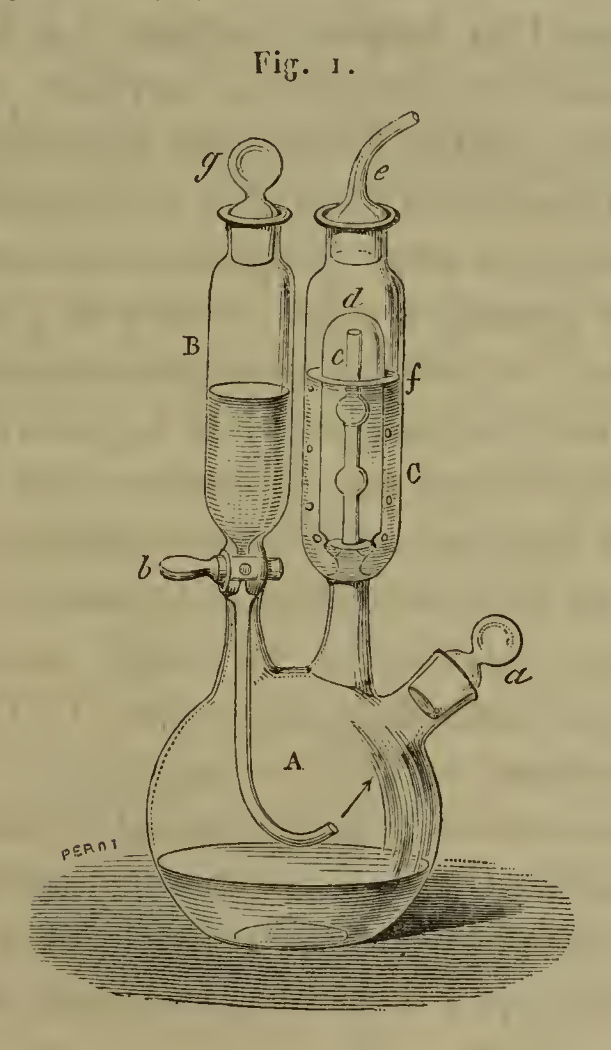
---

[1] On peut se procurer, à Paris, plusieurs appareils de ce genre chez MM. Alvergniat frères, fabricants d'instruments de précision (passage de la orbonne).

Pour le préparer, on fait dissoudre 125 grammes de mercure dans 170 grammes d'acide azotique pur et concentré; la dissolution se fait à froid, ou l'on peut l'activer à l'aide d'une douce chaleur; on mesure le volume de solution mercurielle obtenue et on lui ajoute un volume égal d'eau distillée.

Dosage de l'urée: application à l'urine. — Dans le vase A de l'appareil (*fig.* 1) et par la tubulure *a*, on intro-

Fig. 1.



duit avec une pipette 10 centimètres cubes, par exemple, de la solution d'urée ou de l'urine à analyser. Dans la tubulure B, le robinet *b* étant fermé, on verse 10 à 12 centimètres cubes du réactif mercuriel. Dans la tubulure C, on place un mélange d'acide sulfurique pur et concentré et de sulfate ferreux en poudre fine; ce mélange, préparé au moment du besoin et qui forme une sorte de bouillie

claire d'un blanc verdâtre, doit atteindre dans les deux compartiments *d* et *f* le milieu du tube *c*. Ces liquides doivent être introduits de préférence avec des pipettes, afin d'éviter autant que possible de mouiller les parois de l'appareil. Ce dernier est essuyé avec soin dans toutes ses parties avec du papier de soie, pour lui enlever la vapeur d'eau condensée ou la poussière. L'appareil est alors pesé sur une balance précise et le poids obtenu noté. A ce moment, on fait écouler en A le réactif mercuriel, en ouvrant le robinet *b* que l'on referme ensuite ; il se forme un précipité de sous-sel ou d'oxyde de mercure, et immédiatement des bulles gazeuses se dégagent et passent dans toutes les parties de la tubulure C, où elles abandonnent la vapeur d'eau et le bioxyde d'azote qu'elles ont entraînés. Lorsque le dégagement gazeux a cessé à froid, on place l'appareil sur un petit bain de sable, très-modérément chauffé, pour terminer la réaction sans porter le liquide à l'ébullition. Après cela, on pratique une aspiration dans l'appareil, ou l'on adapte un tube en caoutchouc au bouchon tubulé *e*, et on le relie à un flacon aspirateur, de manière que les gaz produits soient balayés par un faible courant d'air et passent bulle par bulle dans le système C. L'appareil refroidi complétement est pesé de nouveau.

La différence entre le poids actuel et celui qui a été noté précédemment servira à calculer l'urée x, contenue dans le liquide à analyser, d'après la perte de poids p obtenue, sachant qu'à 120 de gaz dégagés correspondent 100 d'urée.

$$\frac{120}{100} = \frac{p}{x}; \quad x = \frac{p \times 100}{120} \quad \text{ou} \quad x = \frac{p \times 5}{6}.$$

On peut aussi se servir du coefficient 0,8333 qui est un rapport très-rapproché entre l'urée et la quantité de gaz :

$$x = p \times 0{,}8333$$

Exemple : Dosage opéré sur 10 centimètres cubes d'urine :

Poids de l'appareil avant la réaction...........	$82^{gr},675$
» après la réaction...........	$82,390$
Perte de poids p due au dégagement de Az et CO^2	$0,285$

La quantité d'urée x sera

$$x = \frac{0,285 \times 100}{120} \quad \text{ou} \quad x = \frac{0,285 \times 5}{6} = 0^{gr},23758,$$

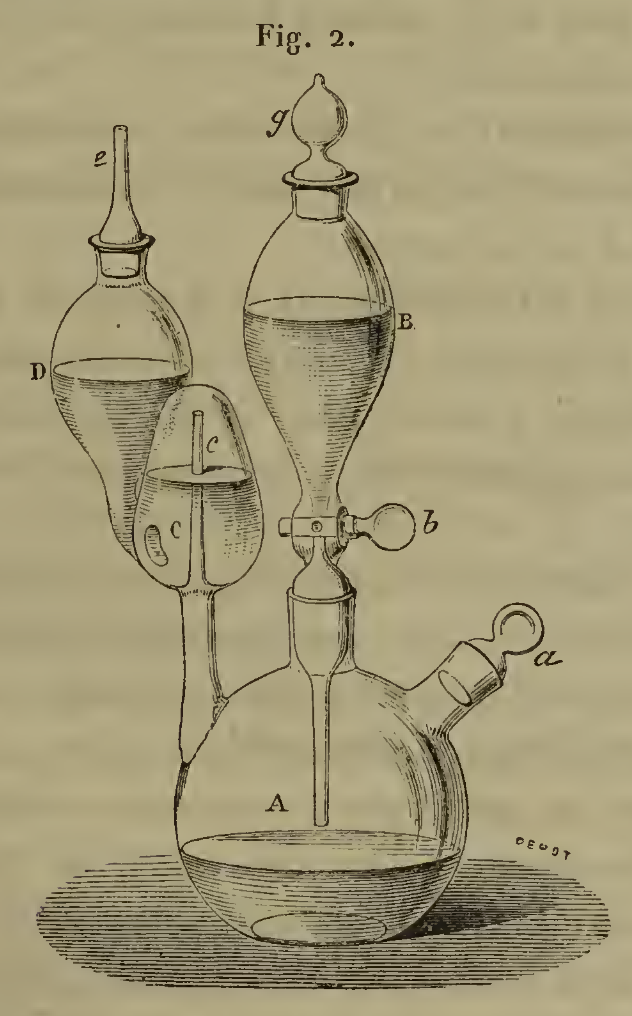
ou encore

$$x = 0,285 \times 0,8333 = 0^{gr},23749.$$

10 centimètres cubes d'urine contiennent $0^{gr},23758$ d'urée.
1000 centimètres cubes d'urine contiennent $23^{gr},758$ d'urée.

Un dosage d'urée demande tout au plus trois quarts d'heure, et la plus grande partie de l'opération se fait sans qu'il soit nécessaire de la surveiller.

Fig. 2.



L'appareil de la *fig.* 2 fonctionne comme le précédent,

mais il a cet avantage de ne craindre aucun phénomène d'absorption quand il vient à se refroidir brusquement. Le réactif mercuriel se place dans la tubulure B, et le mélange d'acide sulfurique et de sulfate ferreux dans les deux ovoïdes C et D.

Remarques. — L'urine humaine contient des gaz libres, en très-petite quantité, qui doivent se dégager dans le cours de l'opération, ce qui occasionne une légère cause d'erreur dans le dosage. Pour opérer avec une exactitude rigoureuse, on chauffe préalablement et légèrement l'urine avec un peu d'acide tartrique.

L'urine des herbivores contient de l'acide carbonique libre et des carbonates ; on lui fera subir le même traitement.

Les urines diabétiques, albumineuses, bilieuses, laiteuses, chyleuses, purulentes n'exigent aucun traitement préalable, à part la filtration ; le dosage de l'urée n'en ressent aucune influence.

L'urine contenant du carbonate d'ammoniaque est précipitée par l'eau de baryte et chauffée au bain-marie jusqu'à expulsion de l'ammoniaque.

Il n'y a pas d'inconvénient à précipiter l'urine par le sous-acétate de plomb. Il faudra alors, de même que dans le cas précédent, prendre pour le dosage une quantité de liquide en conséquence de ce traitement.

Influence des substances étrangères à l'urée. — Millon avait déjà remarqué, avec son procédé, que plusieurs substances sont sans influence sur le dosage de l'urée par l'acide azoteux. Bunsen a essayé le dosage, par sa méthode, de l'urée pure ou mélangée de matières animales et salines diverses. J'ai essayé l'action du réactif de Millon sur les substances énumérées par ces chimistes et sur d'autres que l'on trouve dans l'urine à l'état physiologique ou à l'état pathologique. Mêlées à de l'urée pure dans de nombreux

dosages faits avec les appareils précédents, elles n'ont pas changé l'exactitude des résultats ; en voici le tableau :

Acide urique.	Lait.	Créatine.
» hippurique.	Sang.	Créatinine.
» acétique.	Fibre musculaire.	Xanthine.
» oxalique.	Graisse.	Hypoxanthine.
» lactique.	Salive.	Guanine.
» butyrique.	Mucus nasal.	Leucine.
Albumine.	Albumine.	Tyrosine.
Sucre de diabète.	Sucre de diabète.	(BOYMOND.)
Matériaux de la bile.	Phosphate d'amm.	
(MILLON.)	(BUNSEN.)	

M. Gréhant a aussi observé que la créatine n'est pas décomposée par le réactif de Millon dans le vide produit par la pompe à mercure. Quant à l'*allantoïne*, dont j'avais préparé une certaine quantité pour cette étude, diverses circonstances m'ont empêché de préciser son influence. La connaissance des propriétés chimiques de ce corps fait prévoir qu'elle ne doit pas être sans action ; mais j'espère revenir sur ce sujet.

En étudiant l'action de l'hypobromite de soude sur diverses substances azotées, Knop a vu que l'*acide hippurique* n'est pas décomposé. Hüfner a constaté que le *glycocolle*, la *leucine*, l'*acide amidobenzoïque*, la *taurine*, l'*acétamide*, l'*éthylamine*, l'*aniline*, la *conicine*, la *nicotine* ne dégagent pas d'azote. L'*oxamide* est entièrement décomposée ; l'*acide urique* et la *créatine* abandonnent une partie de leur azote ; la *guanine* et la *caféine* une très-faible partie, et les matières *albuminoïdes* en dégagent à la longue.

SUR LA RUPTURE DE LA PELLICULE DES FRUITS EXPOSÉS A UNE PLUIE CONTINUE. — ENDOSMOSE DES FEUILLES ET DES RACINES;

PAR M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

Les fruits à minces pellicules, mûrs ou près de la maturité, se fendillent à la surface lorsqu'ils restent exposés à une pluie persistante; leur conservation devient alors impossible, et le seul moyen d'en tirer parti quand on ne les consomme pas immédiatement, c'est de leur faire subir la fermentation alcoolique.

Les cerises, les prunes, les abricots, certaines variétés de raisins sont particulièrement sujets à cet accident. La rupture de la pellicule, dans la circonstance que je viens de rappeler, est certainement due à une augmentation de volume résultant d'une accumulation d'eau dans les cellules; le tissu épidermique, n'étant pas suffisamment élastique, cède, se déchire sur les points où il offre le moins de résistance; mais à quoi faut-il attribuer cette accumulation? Serait-ce à ce que l'eau apportée par la séve n'est plus évaporée? ce qui impliquerait que l'ascension des liquides dans l'organisme d'une plante persiste, malgré les conditions les plus défavorables à l'évaporation. Or Hales a montré que la transpiration accomplie à la surface des feuilles est une des principales causes du mouvement de la séve. Aussi ce mouvement cesse-t-il durant la nuit ou par un temps pluvieux, l'absorption par les racines étant alors suspendue. On ne saurait donc admettre que l'eau accumulée provienne de la séve, et il y a tout lieu de croire que, dans un fruit exposé à la pluie, elle pénètre en traversant la pellicule par endosmose. C'est ce que semblent établir les expériences dont je vais présenter les résultats.

1. Le 1er juillet, à 7 heures du soir, on suspendit dans l'eau une cerise noire. Douze heures après, deux fissures apparurent sur la pellicule. Le fruit a été pesé après avoir été essuyé.

Cerise avant l'immersion. .	6^{gr},105	
» après l'immersion. .	6,192	
Eau entrée en douze heures. .	0,087	Par heure 0^{gr},007

Un accroissement de volume occasionné par l'introduction de 0^{cc},1 d'eau a déterminé la rupture de la pellicule.

2. Le 2 juillet, à 11 heures du matin, une cerise rose pâle (bigarreau) fut suspendue dans l'eau.

A 2 heures de l'après-midi, la cerise n'était pas entamée ; néanmoins on reconnut la présence du sucre réducteur dans l'eau d'immersion. A 6 heures du soir, il y avait deux légères fissures.

Cerise avant l'immersion..	9^{gr},537	
» après l'immersion..	9,635	
Eau entrée en sept heures....	0,098	Par heure 0^{gr},014

Une augmentation de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube avait fait rompre la pellicule.

La cerise fut remise dans l'eau ; treize heures après, les déchirures étaient devenues des crevasses de 2 à 3 millimètres d'ouverture.

Après la première immersion, la cerise avait pesé..........	9^{gr},635	
Après la seconde immersion. . .	10,000	
Eau introduite en treize heures. .	0,365	Par heure 0^{gr},028

Entre la seconde et la troisième pesée, il a pénétré dans le même temps beaucoup plus d'eau dans le fruit qu'entre la première et la seconde. Cela a tenu à ce que, par suite de la rupture de la pellicule, le liquide s'est trouvé en

contact direct avec les cellules de la pulpe. Dans cette condition, il n'est pas rare de voir, après une pluie continue, les fruits présenter des crevasses assez larges, assez profondes pour que le noyau soit mis à nu.

3. Pour déterminer la nature du sucre sortant par endosmose des fruits immergés, on recouvrit d'eau 1 kilogramme de cerises noires. Vingt-quatre heures après, quelques cerises avaient leurs pellicules rompues. L'eau d'immersion fut évaporée, jusqu'à ce que 100 centimètres cubes renfermassent 6 à 7 grammes de matière sucrée. Le liquide ainsi concentré réduisait la solution cupropotassique. Le pouvoir rotatoire dextrogyre du sucre dissous a été trouvé notablement inférieur à celui du sucre interverti.

4. *Mirtyles.* — Les baies de ce fruit sont très-consistantes ; aussi résistent-elles à l'action de la pluie. Après une immersion prolongée pendant quarante-huit heures, on ne remarqua pas de rupture. L'eau était colorée en bleu ; il ne s'y trouvait pas de sucre interversible. La dissolution de la matière sucrée réductrice obtenue par endosmose déviait fortement vers la gauche le rayon de lumière polarisée.

5. *Prunes de mirabelles.* — Une prune pesant 13gr,015, d'une surface de 24 centimètres carrés, a été suspendue dans l'eau. Cinq heures après, la pellicule était rompue sur plusieurs points. Avant la rupture, on avait reconnu la présence du sucre dans l'eau d'immersion.

	gr	
Avant l'immersion, la prune pesait.	13,015	
Après l'immersion.	13,310	
Eau introduite en cinq heures.	0,295	Par heure 0gr,059

Par heure et par centimètre carré. . . . . 0gr,0025.

Une augmentation de $\frac{3}{10}$ de centimètre cube dans le volume du fruit avait fait rompre la pellicule.

6. *Prunes noires.* — Une prune du poids de $41^{gr},80$, dont la surface était de $46^{cq},3$, a présenté plusieurs fissures, après être restée dans l'eau pendant vingt-quatre heures. Avant la rupture de la pellicule, l'eau renfermait du sucre.

Poids avant l'immersion...	$41^{gr},80$		
Après l'immersion.......	45,35		
Eau entrée en vingt-quatre heures	3,55	Par heure	$0^{gr},148$
Par heure et par centimètre carré.............			$0^{gr},0032$.

La rupture a lieu par un accroissement de $3^{cc},5$ dans le volume du fruit.

7. *Poire.* — Une poire a été tenue en suspension dans l'eau; trois jours après, il y eut apparition de sucre. La rupture de la pellicule n'eut pas lieu avant le douzième jour :

Avant l'immersion, la poire pesait	$58^{gr},49$	Surface	$71^{cq},7$
Après l'immersion............	61,50		
Eau entrée en douze jours...	3,01	Par jour	$0^{gr},251$
Par jour et par centimètre carré.................			$0^{gr},0035$.

L'eau n'a pénétré dans le fruit qu'avec une extrême lenteur. La rupture a eu lieu lorsque le volume eut augmenté de 3 centimètres cubes.

8. *Raisin.* — Deux grains de la variété dite Tokai, pesant ensemble $7^{gr},66$, ayant une surface de $5^{cq},10$, ont été plongés dans l'eau. La pellicule de l'un des grains se rompit le cinquième jour. Avant cette rupture l'eau contenait du sucre réducteur.

Avant l'immersion les grains pesaient.	$7^{gr},66$		
Après l'immersion...............	8,07		
Eau introduite en cinq jours.	0,41	Par jour	$0^{gr},082$
Par jour et par centimètre carré..................			$0^{gr},016$

La rupture a été déterminée par $\frac{2}{10}$ de centimètre cube d'accroissement dans le volume du grain de raisin.

Plusieurs grappes de raisin ont été mises dans de l'eau. Le jour suivant, avant qu'il y ait eu rupture, l'eau d'immersion a été concentrée. Le liquide renfermait du sucre réducteur ayant un pouvoir rotatoire de — 28°,5 à la température de 15 degrés ; c'est, à très-peu près, le pouvoir rotatoire du sucre interverti.

De ces expériences, il paraît résulter que la rupture de la pellicule des fruits sucrés pendant une pluie continue est la conséquence d'un accroissement de volume occasionné par une introduction d'eau. Il en ressort, en outre, que, par endosmose, le fruit cède à l'eau dont il est entouré une partie de sa matière sucrée. La pellicule qui le recouvre agit alors comme une membrane interposée entre deux liquides miscibles et de différente nature.

Feuilles.

Les feuilles exposées à la pluie n'éprouvent pas l'effet que l'on remarque sur la plupart des fruits, leur épiderme reste intact ; elles ne sont cependant pas imperméables : leur parenchyme est accessible à l'air, et elles laissent passer la vapeur aqueuse pendant leur transpiration. Il est vrai que les feuilles se mouillent difficilement, surtout si elles sont rigides et si leur face supérieure est enduite d'un vernis en quelque sorte hydrofuge. On en jugera par une observation faite sur une feuille de laurier-cerise :

	gr		
I. La feuille pesait...	3,27	Surface	133^cq
Après douze heures d'immersion.	3,30		
Eau absorbée.....	0,03	Par heure	0^gr,0025
Par heure et par centimètre carré.			0^gr,00002

Pour les feuilles moins rigides, la perméabilité en est beaucoup plus prononcée.

II. *Chou.* — La feuille de cette plante contient du sucre réducteur ; on n'y a pas trouvé de sucre interversible.

Une feuille d'un vert pâle a été immergée ; trois jours après, l'eau ne réduisait pas encore la liqueur cupropotassique. La réduction eut lieu le quatrième jour, alors que la feuille était complétement mouillée ; l'air adhérent qui s'opposait d'abord au contact avec l'eau ayant disparu, l'eau d'immersion contint bientôt une quantité assez forte de sucre réducteur.

III. *Agave americana.* — L'agave renferme une forte proportion de sucre de canne mêlé à un sucre réducteur.

Un fragment de feuille pesant 30 grammes a été suspendu dans l'eau, la section étant maintenue hors du liquide ; deux jours après, on trouva du sucre interversible dans l'eau d'immersion, mais pas de sucre réducteur.

IV. Des feuilles de *Boussingaultia* furent plongées dans l'eau ; quarante-huit heures après, elles étaient mouillées sur toute leur surface. Il y avait du sucre interversible dans l'eau d'immersion sans traces de sucre réducteur. On s'était assuré que les deux sucres existaient dans les feuilles. Il est possible que, durant l'immersion des feuilles, il y ait eu à la fois endosmose et dialyse, puisqu'on n'a pas retrouvé dans l'eau les deux sucres préexistants.

Racines.

Il restait à examiner si l'épiderme des racines se comporterait comme la pellicule des fruits, comme le tissu enveloppant les feuilles ; si, en absorbant l'eau par imbibition, les organes souterrains d'une plante céderaient au liquide placé en dehors de l'organisme une partie des matières sucrées qui pourraient s'y rencontrer.

I. Un navet privé de feuilles, pesant 400 grammes, fut tenu en suspension dans l'eau. A partir du jour qui suivit l'immersion on rechercha le sucre. Le huitième jour l'eau

n'en renfermait pas la moindre trace. La température était de 11 degrés.

Une betterave du poids de 1075 grammes a été submergée jusqu'au collet, lorsqu'on venait de l'arracher au sol ; de temps à autre on recherchait le sucre dans l'eau ; après dix jours d'immersion, la betterave n'avait pas cédé de sucre à ce liquide, quoiqu'elle dût en contenir à peu près 100 grammes. Le thermomètre a indiqué de 9 à 11 degrés [1].

Sans doute une racine privée de feuilles n'est pas dans une condition favorable à l'absorption, néanmoins l'endosmose pouvait avoir lieu ainsi qu'il arrive lorsqu'une dissolution de sucre est séparée de l'eau par une membrane. Des expériences instituées au Conservatoire des Arts et Métiers ont d'ailleurs démontré que la non-diffusion du sucre de la betterave, du navet dans l'eau ambiante, ne tient pas, comme on aurait pu le croire, à l'épaisseur, à une texture passablement ligneuse, mais probablement à une constitution de l'épiderme dont les racines sont enveloppées.

Des graines de froment, d'orge, de maïs ont été mises à germer sur des toiles métalliques placées à une très-courte distance de la surface de l'eau, de façon que les radicelles pénétrassent dans ce liquide presque aussitôt après leur apparition. Quand les racines eurent une longueur de 8 à 10 centimètres, ce qui arriva vingt jours après la germination, on rechercha les matières sucrées dans l'eau où elles s'étaient développées. Afin de rendre plus perceptible l'indication des réactifs, cette eau avait été réduite,

---

[1] Dans une séance de la Société d'agriculture de France, M. Muret a présenté des betteraves qui étaient restées sous l'eau pendant un mois, lors des grandes crues de la Seine; il a ajouté qu'elles sont dans un parfait état de conservation. M. Peligot a d'ailleurs constaté par l'analyse que la teneur en sucre de ces racines n'a pas diminué malgré cette submersion.

par évaporation, au $\frac{1}{20}$ de son volume initial. Dans aucun cas on ne réussit à y constater la présence du sucre, soit avant, soit après avoir interverti. Cependant toutes ces racines renfermaient de notables quantités de matières saccharines ; leur saveur était fortement sucrée. Les racines du froment broyées avec de l'eau fournirent une solution réduisant énergiquement la liqueur cupropotassique. Dans $1^{gr},4$ de racines de maïs prises à l'état où on les retira de l'eau, on dosa $0^{gr},1$ de sucre, environ 7 pour 100.

Durant cette végétation naissante des céréales, il s'est formé des feuilles d'une longueur de 8 à 10 centimètres. Par conséquent il y a eu absorption de la part des racines, déterminée par la transpiration des parties vertes.

Or, pendant ce mouvement ascensionnel de l'eau extérieure vers la plante, des matières saccharines n'ont pas été exclues, il n'y a pas eu d'endosmose. Les racines délicates, transparentes, à nombreuses radicelles, des céréales se sont comportées exactement comme la betterave, le navet à épiderme épais ; l'eau les a pénétrées par imbibition des parois cellulaires sans qu'il y eût diffusion du sucre des cellules dans l'eau d'immersion.

ACTION RÉCIPROQUE DE L'ACIDE OXALIQUE ET DES ALCOOLS POLYATOMIQUES PROPREMENT DITS. — APPLICATION A LA PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'ACIDE FORMIQUE;

Par M. LORIN.

(Laboratoire de l'École Centrale.)

Action de l'acide oxalique sur les alcools polyatomiques. — Dans une Note antérieure, j'ai indiqué les principaux phénomènes produits par l'action réciproque de la glycérine et de l'acide oxalique. Ces phénomènes ont ac-

quis depuis une certaine généralité. En faisant réagir le même acide sur le glycol ordinaire et sur le glycol octylique de M. De Clermont, sur certaines matières sucrées dont la fonction chimique est celle d'alcools polyatomiques proprement dits, telles que l'érythrite, la mannite, la dulcite et la quercite, que je dois à l'obligeance de M. Dessaignes, j'ai obtenu les résultats que je vais exposer.

Lorsqu'on fait agir l'acide oxalique ordinaire sur l'un de ces alcools polyatomiques, il commence par se dissoudre et en quantité relativement bien plus considérable que dans l'eau à la température ordinaire. En élevant la température, la décomposition de l'acide oxalique a lieu et se montre parfaitement régulière à une température qui varie pour chacun des alcools polyatomiques, mais qui est constante pour chacun d'eux, à moins que l'on n'exagère la proportion de l'acide par rapport à celle de l'alcool, ou inversement. La décomposition de l'acide oxalique se fait d'une manière exacte en acide carbonique, en eau et en acide formique, ce dont on s'assure en recueillant et en analysant les produits. L'équivalence

$$C^4H^2O^8, 4HO = C^2H^2O^4 + C^2O^4 + 4HO$$

est donc vérifiée. La même décomposition a lieu par l'addition d'un nouvel équivalent d'acide oxalique au produit restant dans la cornue, lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé. Ce phénomène présente une continuité remarquable, pourvu que l'on tienne compte de la volatilité plus grande de certains alcools polyatomiques, et, par suite, de celle de leur monoformine; c'est notamment ce qui arrive avec les glycols. Quant à l'acide formique qui résulte de la décomposition de l'acide oxalique, il s'unit successivement et progressivement à l'alcool polyatomique, pour donner une combinaison stable, définie, c'est-à-dire une monoformine de cet alcool.

On prouve d'une manière indirecte l'existence de ces

combinaisons par l'examen des liqueurs éliminées pendant chaque opération. Le premier liquide contient, comme tous les autres liquides qui seront recueillis dans des opérations ultérieures, d'abord les quatre équivalents d'eau de cristallisation de l'acide oxalique, ensuite une faible proportion d'acide formique et une assez notable quantité d'eau en excès. Si l'alcool polyatomique est anhydre, cet excès d'eau étant proportionnel à la quantité d'acide formique restant dans la cornue, il paraît résulter de là que, dès la première opération, l'équivalent de l'acide formique est presque entièrement fixé sur l'alcool polyatomique.

La combinaison de l'acide oxalique avec l'alcool polyatomique se fait d'une manière progressive, car l'addition d'un deuxième équivalent d'acide donne lieu à l'élimination d'un nouvel acide formique aqueux, plus riche que le premier, et la quantité d'eau en excès est encore rigoureusement proportionnelle à la quantité d'acide formique restée dans la cornue. Il en est ainsi successivement jusqu'à ce qu'on ait atteint, pour la richesse de l'acide formique aqueux recueilli, *le titre normal de 56 pour 100, titre qui correspond à la formule* $C^2H^2O^4, 4HO$. Non-seulement ce titre est atteint, mais l'expérience a montré que l'on obtient exactement, de 1 kilogramme d'acide oxalique ordinaire, 650 grammes d'acide formique à 56 pour 100, conformément au calcul.

L'existence d'une limite de combinaison, qui est aussi caractéristique de l'éthérification, a été également vérifiée. Cette limite demeure à 70 centièmes, à peu près celle qui a été fixée tout d'abord pour la glycérine. Je reviendrai sur cette limite en donnant avec détails les résultats obtenus pour chacun des alcools polyatomiques.

Dans le cours de ce travail, j'ai fait les remarques suivantes :

1° La mannite a fourni un acide formique d'une limpi-

dité parfaite; elle devrait être préférée à la glycérine pour la préparation de l'acide formique très-pur. La dulcite serait encore préférable, car la formine qu'elle donne est solide, pendant que celle de la mannite est liquide dans les mêmes conditions.

2° Les propriétés physiques de l'alcool polyatomique influent sur la stabilité de l'acide oxalique. Ainsi, tandis que la décomposition commence à 75 degrés et qu'elle est en pleine activité à 90 degrés avec la glycérine, elle se fait à une température moins élevée pour les glycols, plus élevée pour l'érythrite, etc. La différence est à noter surtout pour les deux alcools isomères, la mannite et la dulcite, cette dernière restant inactive, ou à peu près, lorsque la réaction avec la mannite est en pleine activité.

3° L'eau exerce aussi une influence prépondérante, non-seulement l'eau éliminée par suite de la génération de la formine, mais encore l'eau de cristallisation de l'acide oxalique : elle contribue à la régularité de l'éthérification de l'acide oxalique et à la constance de la limite.

4° Le bihydrate d'essence de térébenthine et l'acide oxalique ne réagissent pas : le bihydrate se décompose simplement en eau et en essence de térébenthine. Il en est de même avec le sucre ordinaire, le glucose, le sucre de lait et l'orcine. L'étude ultérieure de l'action de l'acide oxalique permettra d'assigner la valeur de cette propriété comme caractéristique des alcools polyatomiques proprement dits. L'octylglycol de M. de Clermont présente un intérêt particulier à cet égard, en raison de son insolubilité dans l'eau.

Préparation industrielle de l'acide formique. — J'ai indiqué autrefois que la préparation de l'acide formique à 56 pour 100 est continue et régulière, et qu'on obtient cet acide au titre moyen 75, et à son maximum de concentration, par l'action de l'acide oxalique déshydraté sur l'acide formique déjà concentré. Voici une expérience

qui permet d'apprécier le nouveau procédé de préparation.

Dans une cornue assez grande [1], on a mis $1^{kg},120$ de glycérine pure et 3 kilogrammes d'acide oxalique en poudre; la réaction a été continuée en faisant des additions successives de cet acide, le matin et le soir, en quantités telles que le niveau primitif du mélange fût atteint. On avait la précaution de laisser refroidir un peu la cornue avant chaque addition. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, qui indique, pour chaque kilogramme d'acide formique aqueux recueilli, sa richesse en acide formique vrai :

NUMÉROS d'ordre des flacons.	TITRES EN ACIDE FORMIQUE VRAI.						POIDS TOTAL et TITRE MOYEN.		QUANTITÉ d'acide formique vrai.	QUANTITÉ d'acide oxalique employé [2]
	1 kil.	2 kil.	3 kil.	4 kil.	5 kil.	6 kil.				
							kg		kg	kg
1...	17,5	37,1	41,4	48,4	//	//	4	36,5	1,460	15,500
2...	52,76	53,1	58,35	54,83	54,82	54,64	6,8	54,25	3,689	
3...	//	//	//	//	//	//	6,245	56,73	3,605	10
4...	//	//	//	//	//	//	4,570	57,9	2,646	7,500
5...	//	//	//	//	//	//	5,460	60	3,276	9,100
6...	//	//	//	//	//	//	4,205	55	2,313	6,425
7...	//	//	//	//	//	//	4,820	53,2	2,555	7,125
8...	//	//	//	//	//	//	5,450 0,590	56,6 61,0	3,450	9,600
						TOTAL......	42,140		23,004	65,250

$65^{kg},250$ d'acide oxalique ordinaire ont donc fourni $42^{kg},140$ d'acide formique au titre moyen 54,6, représentant 23,004 d'acide formique vrai. Théoriquement, on aurait dû avoir $23^{kg},639$ d'acide formique vrai, en tenant

(1) L'appareil se composait d'une cornue tubulée à col un peu effilé, d'un récipient tubulé, d'un flacon vide suivi d'un flacon contenant un peu d'eau.

(2) Ces poids n'indiquent que l'ordre d'addition et ne correspondent pas à la quantité d'acide formique obtenue en regard.

compte du résidu, environ un demi-kilogramme. La différence $0^{kg},635$ est très-petite, et elle s'atténue par diverses causes, en tenant compte notamment de l'acide formique employé pour saturer la glycérine.

L'eau de cristallisation de l'acide oxalique devait être de $18^{kg},5$; or on a trouvé $19^{kg},136$ d'eau, en admettant l'absence de produits étrangers; l'excès d'eau a donc été égal à $0^{kg},636$. Cet excès provient de diverses causes : la glycérine retient toujours une petite quantité d'eau; la production de la formine entraîne celle d'une quantité d'eau proportionnelle qui est éliminée; enfin l'acide oxalique peut retenir une très-petite proportion d'eau d'interposition, laquelle finit par compter, quand on opère sur un poids considérable.

Le poids de l'acide carbonique devrait être égal à $22^{kg},610$, c'est-à-dire $64^{kg},750$, moins $42^{kg},140$; or l'expérience donne $22^{kg},611$.

A la fin de l'opération, la cornue contenait un produit liquide de couleur ambrée, exhalant l'odeur de l'acide formique, pesant $1^{kg},402$, et un produit solide qui, encore humide, pesait $0^{kg},565$. On peut admettre au moins $1^{kg},450$ pour le poids total du liquide. Or, la production d'une monoformine aurait conduit à un poids inférieur à $1^{kg},400$.

Quant à l'acide formique, la quantité combinée à la glycérine comme monoformine peut être fixée à $0^{kg},530$, ce qui réduit la perte finale à $0^{kg},105$, due probablement à la formation de produits secondaires, formiate d'allyle, formines supérieures, et même à une petite quantité d'acide formique entraînée mécaniquement par l'acide carbonique, quantité qui pourtant reste à l'état de trace [1].

Les nombres qui précèdent n'ont rien d'absolu. Ils paraissent néanmoins vérifier, d'une manière très-suffisante,

---

[1] Ces acides ont été ajoutés au flacon n° 1.

les considérations théoriques qui ont servi de base au nouveau procédé de préparation de l'acide formique. Une observation importante, c'est que là ne s'arrêtait pas la faculté éthérifiante par l'acide oxalique; j'ai renoncé à continuer l'opération par ce seul motif qu'elle devenait trop coûteuse.

Recherche des produits étrangers à l'acide formique. — On n'a pas regardé les résultats précédents comme une sanction suffisante du procédé; on a voulu les confirmer par la recherche des produits étrangers.

Des distillations très-ménagées et faites méthodiquement ont permis d'isoler des acides titrant en centièmes au-dessous de 35, puis de 35 à 50, de 50 à 65, et enfin au-dessus de 65, en acide formique vrai. Les acides les plus volatils titraient 26, les derniers de 72 à 80. Les derniers produits ont été recueillis à part, lorsque le titre baissait de 1 à 2 pour 100; ils formaient 1 kilogramme d'un produit légèrement ambré.

Une nouvelle distillation a un peu augmenté les produits volatils, et les produits de la fin d'une plus petite quantité. Après quatre distillations, les proportions des derniers produits étaient insignifiantes.

Liquides les plus volatils. — On a chauffé ces acides et recueilli le quart environ, soit environ 3 litres titrant 17 en acide formique vrai. On en a traité 2 litres, dans une cornue, par la potasse, et chauffé le tout au bain-marie. On a obtenu un liquide dont la vapeur n'était pas inflammable, et qui, soumis à l'action du carbonate de potasse en cristaux, agité, puis laissé en repos pendant vingt-quatre heures, n'a pas donné de couche surnageante. Cependant le liquide exhalait une faible odeur, assez agréable, probablement celle de l'acroléine étendue.

Liquides les moins volatils. — On avait eu les échantillons suivants :

1re distillation.	1^kg^	titrant	76	en acide formique vrai.
2e »	0,375	»	79	»
3e »	0,230	»	77	»
4e »	0,120	»	78	»
5e »	0,060	»	77	»

Après plusieurs jours, le titre de ces acides étendus d'eau n'a pas changé. Les formines, en supposant qu'elles n'eussent pas été détruites dans ces distillations successives, ne pouvaient donc y exister qu'en quantités très-faibles. Ces résidus pesaient $1^{kg},785$, et contenaient $1^{kg},373$ d'acide formique vrai et libre.

Résumé.

On avait considéré le dédoublement de l'acide oxalique en acide carbonique, en eau et en acide formique, *en présence de certaines substances sucrées, comme un des phénomènes de contact les plus nets.*

Cette opinion ne peut plus être soutenue. Il faut voir dans ce phénomène, relativement à l'acide formique, une extension des lois de l'éthérification énoncée par Péan de Saint-Gilles et M. Berthelot : combinaison lente et progressive, incomplète, et tendant vers une limite.

L'action de l'acide oxalique sur les alcools polyatomiques a de l'analogie avec celle de l'acide sulfurique sur les alcools monoatomiques ; mais il y a, entre les deux phénomènes, cette différence capitale : que l'acide sulfurique est le corps passif, en quelque sorte, et permanent, et l'alcool monoatomique le corps variable qui s'élimine ; tandis que, pour l'acide oxalique, c'est l'alcool polyatomique qui devient le corps passif et permanent, et c'est l'acide oxalique qui est le corps variable et qui s'élimine sous la forme de ses composants volatils. Avec l'acide sulfurique, on a de

l'éther hydrique indéfiniment; avec l'alcool polyatomique, on a de l'acide formique indéfiniment. Enfin, une autre différence caractéristique, qui résume celles qui précèdent, c'est que, si tous les alcools monoatomiques peuvent donner des éthers hydriques avec l'acide sulfurique, etc., l'acide oxalique est le seul qui présente l'éthérification signalée dans cet écrit.

Une autre conséquence théorique de ce travail, c'est qu'il constate l'existence des éthers formiques des alcools polyatomiques.

ACTION DU BROME SUR L'ACIDE BIBROMOSUCCINIQUE;

Par M. Edme BOURGOIN.

En faisant réagir le brome sur l'acide succinique en présence de l'eau, M. Kekulé a obtenu l'acide bibromosuccinique; mais jusqu'ici les conditions précises dans lesquelles s'effectue cette réaction ont été assez mal définies. Ayant préparé ce corps en grande quantité, voici ce que j'ai observé :

Il faut se servir de tubes de verre vert très-épais et d'un volume tel que le mélange suivant occupe tout au plus le tiers de leur capacité.

Acide succinique pur...	10,91
Brome pur.............	10 centimètres cubes.
Eau..................	10 centimètres cubes.

Au lieu de chauffer jusqu'à 180 degrés, il est préférable de maintenir la température à 165-170 degrés pendant une heure environ [1].

M. Kekulé recommande l'emploi de l'acide succinique

[1] M. Jungfleisch a observé que la réaction a lieu vers 130 degrés en chauffant le mélange pendant plusieurs heures dans des tubes placés *horizontalement*.

impur du commerce, par la raison, dit-il, que la réaction s'effectue plus aisément. C'est une erreur : il y a avantage, sous tous les rapports, à se servir d'un acide pur et bien cristallisé. Il faut également veiller à la pureté du brome, éviter notamment celui qui renferme de l'iode et des vapeurs nitreuses. L'opération est bien réussie quand l'acide, par refroidissement, a cristallisé dans les tubes au sein d'une eau mère sensiblement incolore.

On réunit les produits de plusieurs tubes ; on ajoute une quantité suffisante d'eau pour dissoudre le tout à l'ébullition. Par le refroidissement, on obtient du premier coup une belle cristallisation d'acide bibromosuccinique parfaitement pur, comme l'indique le dosage acidimétrique suivant :

0,494 ($S^2H^2O^8$) exigeant pour la saturation	351	div. de baryte.
0,211 de matière a exigé..............	52,9	»

D'où l'on déduit pour l'équivalent

$$\frac{351 \times 98 \times 0,211}{0,494 \times 52,9} = 276.$$

C'est cet acide qui m'a servi de point de départ dans les expériences qui vont suivre.

En vue de préparer l'acide tribromosuccinique, j'ai chauffé dans des tubes scellés le mélange suivant :

Acide bibromosuccinique.....	$19^{gr},9$
Brome....................	$3^{cc},86$
Eau......................	5 centimètres cubes.

La réaction n'est guère complète que vers 195 degrés. On obtient alors une masse cristalline avec une eau mère seulement colorée en jaune ; le fond des tubes contient quelques gouttelettes huileuses qui se séparent facilement quand on dissout l'acide dans l'eau chaude.

Les cristaux purifiés, puis desséchés à 100 degrés, ont

été soumis à l'analyse; ils sont constitués par de l'acide bibromosuccinique contenant seulement une petite quantité d'un composé bromé supérieur. En effet, on trouve pour l'équivalent 281, comme le montrent les dosages ci-après :

Matière	0,439	a exigé pour la saturation	108	div. de baryte.
»	0,574	» »	141	»

Dans une autre série d'essais, j'ai obtenu 286,5.

Ainsi, bien qu'il se dégage à l'ouverture des tubes de l'acide bromhydrique en abondance, il ne s'est pas formé d'acide tribromé en quantité notable. D'où vient l'acide bromhydrique? L'examen des autres produits de la réaction permet de résoudre cette question. En effet, indépendamment de l'acide bromhydrique, les gaz formés contiennent une quantité considérable d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

Gaz recueilli sur l'eau...........	192	$\Big\}$ $C^2O^4 = 157$
Après l'action de la potasse......	35	
» du chlorure de cuivre acide......	1,5	$C^2O^2 = 33,5$

d'où :

Acide carbonique.....................	82,4
Oxyde de carbone.....................	17,6

La formation de ces composés oxygénés est en rapport avec la production des gouttelettes oléagineuses qui prennent simultanément naissance, et qui ne sont pas constituées par du bromoforme, comme on l'a annoncé par erreur.

On obtient des résultats plus nets quand on traite une molécule d'acide bibromosuccinique par quatre molécules de brome.

Acide bibromosuccinique......	$6^{gr},4$
Brome......................	$2^{cc},5$
Eau........................	8 centimètres cubes.

On chauffe jusqu'à 190 degrés. A l'ouverture des tubes, on obtient, même après refroidissement complet, deux couches liquides superposées : l'une supérieure, aqueuse, très-acide; l'autre inférieure, très-dense, oléagineuse, insoluble dans l'eau. Il se dégage un gaz contenant de l'acide bromhydrique, de l'oxyde de carbone, et surtout de l'acide carbonique :

Gaz recueilli sur l'eau...........	90,4	$C^2O^4 = 86,9$
Après l'action de la potasse.......	3,5	
» du chlorure de cuivre acide......	0,4	$C^2O^2 = 3,1$
Acide carbonique................	96,55	
Oxyde de carbone...............	3,45	

Il est important de ne pas dépasser la température de 190 degrés, car les produits de la réaction changent à quelques degrés au-dessus. Vers 200 degrés, du brome est mis en liberté; parfois même le contenu des tubes présente une teinte noirâtre due à la production d'un peu de matière charbonneuse; l'acide bromhydrique, qui prend naissance dans la première phase de la réaction, réagit sur les produits formés, conformément sans doute à la méthode de réduction si complétement étudiée par M. Berthelot avec l'acide iodhydrique : les gouttelettes oléagineuses d'abord produites disparaissent, et le liquide aqueux renferme de l'acide acétique en abondance avec quelques produits pyrogénés.

Quoi qu'il en soit, le produit important de la réaction à 190 degrés est un liquide dense qui va maintenant nous occuper.

Lorsqu'on le soumet à la distillation, il donne d'abord des vapeurs contenant un peu de brome libre; le thermomètre monte rapidement et se fixe à 206 degrés : on obtient alors un liquide incolore, produit principal. Vers la fin de l'opération, le thermomètre monte graduellement jusqu'à

228 degrés ; le brome apparaît de nouveau avec des vapeurs d'acide bromhydrique.

Le liquide qui distille à 206 degrés est sensiblement pur. Il est incolore, d'une odeur forte, aromatique; sa saveur chaude, sucrée, se rapproche quelque peu de celle du chloroforme. A quelques degrés au-dessus de zéro, il abandonne de beaux cristaux incolores et transparents.

Ce corps est de l'hydrure d'éthylène tétrabromé,

$$C^4H^2Br^4.$$

Voici son analyse :

1° Matière. 0,909 brûlé avec le chromate de plomb { Acide carbonique. 0,212 ; Eau .... 0,049 }

2° Matière. 0,659 bromure d'argent 1,435

		Théorie $C^4H^2Br^4$.
Carbone...........	6,4	6,93
Hydrogène.........	0,6	0,58
Brome.............	92,65	92,49

La formation de ce corps répond à la décomposition d'un acide tétrabromosuccinique,

$$C^8H^2Br^4O^8 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

Le liquide aqueux des tubes donne en effet à l'évaporation un acide bromé qui paraît renfermer 4 équivalents de brome. Je ne l'ai pas encore obtenu à l'état de pureté; je poursuis mes recherches dans cette direction.

Deux corps répondent à la formule $C^4H^2Br^4$:

1° Le bromure d'acétylène ($C^4H^2 + Br^4$) ;

2° Le bibromure d'éthylène bibromé $C^4H^2Br^2Br^2$.

D'après M. Reboul, ce dernier corps distille vers 200 degrés, en se décomposant légèrement. Une étude attentive pourra seule démontrer s'il est identique ou simplement isomérique avec le composé que j'ai obtenu.

Je ferai observer en terminant que la formation d'un corps à 4 équivalents de carbone aux dépens de l'acide

succinique, sous la double influence du brome et de la chaleur, est analogue à celle du même acide sous l'influence du courant électrique. Dans mon Mémoire sur l'électrolyse de l'acide succinique [1], j'ai précisé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour provoquer ce dédoublement, ou plus exactement cette oxydation que j'ai appelée *la réaction caractéristique de l'acide organique.*

SUR DES MAMMOUTHS SIGNALÉS AU NORD DE LA SIBÉRIE, ET SUR LA PRÉTENDUE ABONDANCE DE CADAVRES ENTIERS DE CES ANIMAUX [2];

Par M. L.-V. SCHRENCK.

Vers la fin du mois d'août 1869, je reçus de M. le baron Maydell, qui voyageait dans la Sibérie orientale, vers le T'schoukotzk, près du détroit de Behring, pour le compte de la Société géographique, l'annonce qu'un cadavre de mammouth avait été découvert non loin de la côte de la mer Glaciale, entre l'Indigirka et l'Alaseja. Ce mammouth avait été signalé pour la première fois en 1867 par un Tunguse qui se rendait chaque année dans cet endroit pour y chercher des os de mammouths; l'année suivante, il avait remarqué que la partie du cadavre qui était dégagée des glaces avait été endommagée par les animaux sauvages.

L'Académie chargea une Commission de s'assurer de la réalité de ces faits, d'autant plus vraisemblables que l'en-

---

[1] Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV; 1868.
[2] *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. XVI, n° 2, p. 147.

droit désigné est un point bien connu des rives de la mer Glaciale, sur lequel se trouvent généralement de grands amas de débris de mammouths, os détachés ou dents formant de véritables monticules sur le bord de la mer.

Un explorateur envoyé sur les lieux n'avait trouvé qu'une jambe cachée encore à moitié en terre, ne présentant ni peau ni chair, et recouverte seulement d'une membrane vers le sabot. Il n'avait pas trouvé d'autres ossements, mais seulement un morceau de peau couverte de poils, resté sur la terre, de la grandeur d'une demi-peau de cheval. Il pensait que l'animal, étendu d'abord à cette place, était descendu avec le sable glissant, et que les eaux de printemps l'avaient entraîné. Il avait aussi vu, dans la terre séchée par l'été, un crâne de mammouth, dont on n'apercevait que la partie supérieure, jusqu'à l'orbite; mais, la terre étant gelée, il n'avait pu s'assurer si la colonne vertébrale adhérait encore au crâne. M. Maydell, à qui on signalait, en outre, la présence d'un nouveau mammouth à 200 werst au-dessus de Nishne-Kolymsk, sur la rive droite du Kolyma, visita cet endroit et n'y trouva qu'un amas d'ossements anciens qui paraissaient avoir été apportés de différents côtés.

Le 11 août 1870, M. Maydell, après un voyage difficile, arriva à l'endroit qui lui avait été d'abord indiqué : il y trouva quelques ossements et un grand morceau de peau de 3 mètres de long sur 2 mètres de large, mais si altéré et si déchiqueté qu'on ne pouvait dire à quelle partie du corps de l'animal il avait appartenu. Ayant essayé sans y réussir de sécher cette peau au soleil, M. Maydell en coupa deux morceaux pour les emporter; elle était revêtue de longs poils d'un rouge brun et de poils jaunes plus courts; mais ils tenaient à peine.

Dans le second endroit désigné, M. Maydell trouva une jambe déterrée déjà par les explorateurs; elle avait 1 mètre de long et semblait avoir été anciennement rompue au ge-

nou. Vers le bas, la jambe était couverte de peau, mais il n'y avait point de chair, et cette peau était collée sur l'os. La jambe s'élargissait vers le bas et se terminait par un pied auquel il restait un orteil corné. Le paysan qui avait déterré cette jambe disait qu'elle était munie de deux orteils dont l'un était tombé, mais on ne le retrouva pas. On trouva un autre pied sur lequel il n'y avait pas de poils, mais un orteil. On ne trouva rien autre, si ce n'est une couche de terre mêlée de poils de mammouth ; il a paru probable que le corps de l'animal tombé dans le lit de la rivière s'y serait entièrement détruit, car il n'y avait pas assez de profondeur pour qu'une pareille masse fût susceptible d'être entraînée à la mer.

Les deux pieds de mammouth découverts n'étant pas semblables, rien ne prouve cependant qu'un animal entier se soit jamais trouvé dans cet endroit. La supposition que son corps aurait été détruit par la putréfaction dans la rivière n'est pas justifiée. En général, des corps entiers de mammouths n'ont été aperçus par aucune personne digne de foi, et il est plus présumable que ceux de ces animaux qui existent en entier sont rares et se trouvent dans les glaces du Nord. Les ossements que l'on trouve en Sibérie y sont probablement venus à l'état de débris contenus dans des glaçons.

Si les cadavres de mammouths étaient aussi communs qu'on l'a prétendu, les Sibériens, qui recherchent avec soin les dents et les ossements de cet animal, en auraient connaissance et pourraient parler de la forme extérieure de l'animal, sur laquelle ils ne paraïssent rien savoir.

Note des éditeurs. — M. Élie de Beaumont, dans une circonstance récente, a fait remarquer combien il serait intéressant de découvrir un cadavre de mammouth suffisamment conservé, pour qu'il fût permis de constater la nature des aliments contenus dans son estomac ou dans ses intestins ; ce renseignement permettant d'établir avec quelque certitude quelle région habitaient ces animaux.

Il serait à désirer, du moins, en attendant, que tous les débris recueillis autour de leurs restes fussent étudiés par les moyens que l'analyse chimique et le microscope mettent à la disposition des observateurs.

DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU SOL SUR LA VÉGÉTATION DU PIN MARITIME (*Pinus Pinaster*, SOLAND.);

PAR MM. P. FLICHE ET L. GRANDEAU,
Professeurs à l'École forestière.

Beaucoup de végétaux se montrent complétement indifférents à la nature chimique du sol sur lequel ils croissent, pourvu qu'ils y trouvent la quantité d'azote et de sels minéraux nécessaires à la constitution de leurs tissus. Il en est d'autres qui, — l'observation de leurs stations naturelles le prouve, — préfèrent ou même exigent un sol de composition chimique déterminée. Ainsi un grand nombre de salsolacées croissent exclusivement sur les terres fortement imprégnées de chlorure de sodium : les coronilles, les sainfoins, la plupart des trèfles et des luzernes ne se rencontrent ou ne végètent bien que sur des sols calcaires ou rendus tels; le genêt à balai, la bruyère commune, les airelles, la fougère impériale couvrent les terrains siliceux. Faut-il voir dans ces faits de distribution des végétaux le résultat d'une action purement chimique ou purement physique, les propriétés physiques des sols étant d'ordinaire liées intimement à leur composition chimique, ou bien enfin le résultat de l'action combinée de ces deux influences? Question vivement controversée et dont la discussion complète ne saurait rentrer dans le cadre de ce Mémoire. Qu'il nous suffise de dire que, tout en reconnaissant la part considérable que l'on doit faire à l'action physique des sols sur

les végétaux *préférants* ou *caractéristiques*, pour employer les expressions par lesquelles, en Géographie botanique, on désigne les plantes qui nous occupent, nous pensons que, dans tous les cas, l'action chimique a une grande importance, et que le plus souvent elle est prépondérante. Il nous semble, en outre, que les végétaux silicicoles se fixent sur les sols siliceux, non à cause de la silice que ceux-ci renferment, mais parce que ces sols sont à peu près dépourvus de chaux, substance qui, à haute dose, empêche les fonctions de ces plantes et agit sur elles comme un véritable poison. La suite de ce Mémoire apportera des preuves à l'appui de l'opinion que nous émettons.

Jusqu'à présent, les grands végétaux forestiers ont été peu étudiés au point de vue qui nous occupe. Les espèces les plus importantes parmi les arbres auxquels, dans le langage de la sylviculture, on donne le nom d'*essences forestières*, dans le centre et le nord de l'Europe où elles ont été le mieux étudiées, semblent indifférentes à la nature chimique du sol ; le sapin pectiné croît également bien sur les grès et sur les terrains feldspathiques des Vosges ou dans les calcaires du Jura ; l'épicéa, sur les terrains feldspathiques des Vosges et de la Forêt-Noire ou sur les calcaires du Jura ; le hêtre dans tous les calcaires oolithiques du nord de la France, sur les grès et les terrains feldspathiques des Vosges ; les chênes rouvre et pédonculé, sur les grès, les sables, les calcaires, les argiles et terrains sédimentaires qui constituent la plupart des pays de plaines et de coteaux, sur les terrains feldspathiques lorsqu'ils n'atteignent pas des altitudes qui excluent ces deux espèces. Si l'on constate des différences dans le rendement de ces arbres sur ces différents sols, elles ne tiennent pas à la composition chimique de la terre végétale étudiée dans ses principaux éléments, mais à sa fertilité, résultant de ses propriétés physiques ou de sa richesse en matières alimentaires pour les végétaux. C'est ainsi qu'en général la

croissance est bien plus active sur les marnes, les argiles marneuses et les granits que sur les grès ou sur les calcaires trop secs. Seul parmi les essences de premier ordre de la région indiquée, le pin sylvestre semble rechercher les terrains siliceux ; c'est là qu'on le rencontre presque exclusivement, et que, dans tous les cas, il réussit le mieux : sur les grès des Vosges septentrionales, dans les grandes plaines sablonneuses de l'Alsace, de l'Allemagne du Nord et de la Russie, par exemple ; mais, pour cette espèce, qui mériterait à ce point de vue une étude plus approfondie, les conditions physiques, liées habituellement à la nature chimique du sol, paraissent avoir une influence prépondérante.

Même dans l'Europe centrale et septentrionale, des espèces moins importantes que celles que nous venons d'énumérer affectent à l'égard de la composition chimique du sol des exigences reconnues depuis longtemps déjà d'une façon plus ou moins précise par tous ceux qui ont eu à s'occuper de leur culture. Ainsi les pomacées connues dans le langage forestier sous le nom de *fruitiers*, sont particulièrement abondantes sur les sols riches en chaux ; le pin noir d'Autriche a une végétation vigoureuse sur les mêmes sols, tandis que le châtaignier ne prospère et ne peut même vivre que sur les sols purement siliceux ou feldspathiques.

Mais si nous nous avançons vers le Midi, où les espèces ligneuses sont bien plus nombreuses, ces essences préférantes vont en augmentant, et, pour n'en citer que des exemples bien connus, il n'est pas un forestier qui ne sache que le chêne-liége croît exclusivement sur les sols siliceux, tandis que le chêne-yeuse recherche les sols calcaires, qu'il en est de même du pin maritime opposé au pin d'Alep.

Toutefois il n'y a dans ces données que des résultats d'observations faites soit par les botanistes sur les stations naturelles des espèces, soit par des praticiens sur leurs exi-

gences culturales, observations un peu vagues, où l'on se tient le plus souvent à une étude très-superficielle du sol, basée sur la structure géologique de la contrée que l'on considère, sur l'examen physique de la terre végétale, sans que, par une analyse chimique rigoureuse ou même par de simples essais, on se soit assuré de la composition calcaire, siliceuse ou argileuse à l'endroit précis favorable ou défavorable à la croissance d'une essence forestière.

Seul, à notre connaissance, M. Chatin, dans un travail fort intéressant inséré dans le *Bulletin de la Société botanique de France* [1], a montré que pour le châtaignier la limite extrême de la teneur en chaux du sol est de 3 pour 100. Lorsque la terre végétale en renferme une plus forte proportion, il disparaît avec les fougères impériales et les bruyères. Quelquefois sa disparition précède même cette limite, et, dans tous les cas, sa croissance se ralentit beaucoup. Mais l'auteur, se bornant à ce résultat important au point de vue de la distribution géographique de l'espèce et de sa culture, n'a point cherché quelle influence la composition chimique du sol avait sur celle des cendres ; quelle pouvait être, par suite, la raison du rôle funeste qu'exerce sur l'organisation de la plante l'excès de chaux contenue dans la terre. C'est ce que nous voudrions essayer de faire pour un arbre auquel sa large répartition spontanée ou culturale en France, dans la péninsule ibérique, probablement dans toute la région méditerranéenne, le nombre et la valeur des produits qu'il fournit donnent une importance toute spéciale parmi ceux que l'on rencontre dans l'Europe méridionale, le pin maritime (*Pinus pinaster*, Soland.).

En France, on le rencontre à l'état spontané en Saintonge et en Gascogne, sur les sables siliceux du pliocène

---

[1] *Le Châtaignier : Étude sur les terrains qui conviennent à sa culture*, par Ad. Chatin. (*Bulletin de la Société botanique*, p. 194; 8 avril 1870.)

des dunes, en Languedoc, en Provence sur les granits et les porphyres des Maures et de l'Esterel, en Corse sur les granits. On remarquera que le sol de toutes ces stations, là où on le connaît d'une manière précise, est siliceux ou feldspathique; aussi cette préférence du pin maritime a-t-elle été déjà constatée par nombre de forestiers et de botanistes. Nous n'en citerons que deux des plus compétents, l'un à cause de l'étude savante et approfondie qu'il a faite de la végétation forestière de la France, l'autre parce que, s'occupant de la relation qui existe entre le sol et la végétation, il habite en outre une région où le pin maritime est particulièrement commun : M. Mathieu, sous-directeur de l'École forestière, indique [1] les sols siliceux comme particulièrement recherchés par cette espèce, et M. Charles des Moulins la donne [2] comme les habitant exclusivement. On trouve aujourd'hui en France le pin maritime ailleurs que dans les stations où il existe à l'état spontané. Grâce à l'abondance de ses graines, à la facilité avec laquelle on se les procure, à la réussite presque assurée des semis effectués sur de vastes surfaces sans abris, cette espèce est devenue l'une des plus précieuses pour les reboisements, non-seulement dans sa région, où elle sert aux travaux si importants de la fixation des dunes, mais encore un peu au nord, jusqu'au 49e degré environ. Elle rend de grands services, sinon pour créer des forêts proprement dites susceptibles de se régénérer indéfiniment par des semis naturels, au moins pour fixer les dunes et mettre rapidement en valeur les sables, les landes des pays granitiques.

Ces reboisements offrent un grand intérêt au point de vue

---

[1] *Flore forestière*, par A. Mathieu, 1re édition, p. 353; Nancy, 1858.

[2] *Deuxième Mémoire relatif aux causes qui paraissent influer particulièrement sur la croissance de certains végétaux*, etc., par Ch. des Moulins. (*Actes de la Société Linnéenne de Bordeaux*, t. XV; 1848. Tableau joint à la page 16 du tirage à part.)

de la question que nous étudions. En effet, même en dehors de sa région naturelle, surtout lorsqu'on n'arrive pas à l'extrême limite que nous avons indiquée, le pin maritime croît vigoureusement, donne des produits importants, se régénère en partie; toutes les observations faites sur lui, dans de semblables conditions, ne sont donc point entachées d'erreur. Or ces reboisements, surtout lorsqu'ils remontent à un certain nombre d'années, alors que les exigences de l'espèce à l'endroit du sol n'étaient pas encore pressenties, ont été faits souvent sur les terrains les plus variés, aussi bien sur des calcaires que sur des sables ou des formations feldspathiques. L'échec a été, croyons-nous, général pour toutes les tentatives sur le sol calcaire. On n'a pas toujours attribué ces insuccès à leur cause véritable; on l'a bien souvent cherchée dans le froid, l'insolation, les maladies, pour prendre un terme encore plus mal défini. Depuis plusieurs années déjà, de sagaces observateurs ont cependant montré que la présence de la chaux, même en quantité relativement assez faible, s'opposait à la réussite du pin maritime. M. le comte de Tristan, notamment, dans une Lettre en date du 14 juillet 1847, insérée par M. des Moulins, dans le Mémoire cité, p. 17 à 21, signalait déjà l'excellente végétation des pins maritimes sur les formations purement siliceuses de la Sologne, lorsque le sol était resté dans son état primitif : leur déplorable état, au contraire, toutes les fois que, dans un but d'amélioration, le sol avait été marné. M. de Tristan attribuait ce dernier fait à la présence de la chaux introduite par la pratique du marnage : avec une complète loyauté, d'ailleurs, il signale une objection que l'on pourrait tirer de plantations faites dans la Touraine sur un sol qui, dit-il, pourrait bien contenir de la chaux; mais cette observation, non appuyée de l'analyse du sol, indispensable surtout lorsque les caractères ne sont pas parfaitement tranchés, est réduite à néant par une note de l'auteur du Mémoire, et avec toute raison, croyons-nous,

d'après ce que nous a appris l'étude de terrains analogues.

L'un de nous a pu étudier pendant plusieurs années, dans les environs de Sens, des pins maritimes plantés à peu de distance, les uns sur sol calcaire, les autres sur sol siliceux, dans des conditions telles qu'on peut y voir une expérience rigoureusement comparative. Nous décrirons dans ce travail l'état de végétation des uns et des autres, leur rendement, l'état physique des sols ; nous donnerons les analyses de ceux-ci, ainsi que celles des cendres des pins maritimes. Comme terme de comparaison, nous produirons les mêmes données pour le pin laricio de la race dite noir d'Autriche, croissant sur les mêmes sols calcaires, et nous chercherons à tirer les conclusions qui ressortent de ces rapprochements ; auparavant, il est indispensable de donner quelques notions succinctes sur la structure géologique du pays, afin de permettre de comprendre ce que nous dirons des deux sols, de faire voir en outre qu'à part la composition de la terre toutes les autres conditions de végétation sont sensiblement identiques.

Le bois de Champfétu, dans lequel ont été recueillies les observations, se trouve au bord septentrional du plateau de la forêt d'Othe, lequel couronne une élévation longitudinale limitée au nord-est par la vallée de la Seine, dans les environs de Troyes, au sud-ouest par la vallée de l'Yonne, de Joigny à Sens, par la vallée de la Vanne au nord-ouest, par une grande plaine arrosée par divers cours d'eau, l'Armançon, l'Armance, etc., au sud-est ; sa direction est d'ailleurs très-peu inclinée dans la direction de l'est à l'ouest. Sa pente générale, très-faible, va du sud-est au sud-ouest, comme on peut en juger par les cotes de quelques-uns de ses points culminants ; au bord sud-est : Sormery, 291 mètres, Bussy-en-Othe 252 mètres ; au bord nord-ouest : au-dessus de Villeneuve-l'Archevêque, 234 mètres, Champfétu, 205 mètres. Ce plateau est entamé dans presque

toute sa largeur par de grands vallons, profonds, à pentes latérales plus ou moins roides, qui vont déboucher dans la vallée de la Vanne ou dans celle de l'Yonne.

La structure géologique de cette petite région ([1]) est extrêmement simple. La gibbosité que couronne le plateau de la forêt d'Othe est entièrement constituée par la craie blanche du terrain crétacé supérieur, qui y atteint une épaisseur maximum de 300 mètres. Cette craie est d'une grande uniformité au point de vue de sa composition minéralogique : elle est formée de la variété de carbonate de chaux qui porte ce nom, avec rognons de silex pyromaque faisant défaut à la partie inférieure du terrain et finissant par devenir très-abondants, sans cesser toutefois d'y être complétement accessoires, dans l'étage supérieur qui a reçu de d'Orbigny le nom de *sénonien*. Elle est recouverte par des argiles plus ou moins sableuses, quelquefois par des sables purs, habituellement mélangés de silex pyromaques, roulés ou non en quantité variable.

Cette formation a comblé toutes les cavités de la craie, et de plus, grâce à la mobilité des éléments qui la composent, elle a nivelé la surface du plateau ; aussi son épaisseur, qui en moyenne atteint 10 mètres, est-elle assez variable : en forant des puits, on l'a vue s'élever jusqu'à 25 et 30 mètres. Sur la carte géologique de France, de MM. Dufrénoy et Élie de Beaumont, ce terrain tertiaire est rapporté à la période moyenne aujourd'hui fréquemment désignée sous le nom de *miocène*, à deux petites exceptions près. M. Raulin rapporte aussi la couche superficielle à cette période, et il pense qu'au-dessous d'elle en existe une autre, qu'il considère comme appartenant à la période éocène ; mais il reconnaît qu'il est le plus souvent extrêmement difficile de les distinguer, et sur la carte géologique

---

([1]) *Voir* Raulin, *Statistique géologique* et *Carte géologique du département de l'Yonne;* Auxerre, 1858.

dressée par lui il les représente par une teinte unique. Quoi qu'il en soit de cette question d'un intérêt purement géologique, presque impossible à trancher, vu l'absence complète de fossiles, ce terrain tertiaire, assez variable par le mélange de ses divers éléments, par leurs colorations, par les matières adventives qu'on y rencontre, grains de fer hydroxydé, blocs de grès, etc., présente un caractère uniforme d'une grande importance au point de vue de la question que nous cherchons à élucider : c'est son extrême pauvreté en chaux, comme on peut le constater par une analyse que nous donnons plus loin, et qui représente l'état normal du sol à ce point de vue. Le fond des vallées qui limitent la région des grands vallons qui la coupent, sont occupés, ainsi que le fond, par des terrains quaternaires et modernes, de nature variée, mais sur lesquels il est inutile d'entrer dans des détails, parce qu'ils ne jouent aucun rôle dans la question. Pour la même raison, nous négligeons complétement le terrain crétacé inférieur qui occupe le pied des pentes au bord sud-est de la forêt d'Othe.

Comme on le voit, si rien ne venait modifier l'état de choses causé par la structure géologique du pays, on aurait, abstraction faite du fond des vallées, deux sols seulement et aussi différents que possible : sur le plateau, un sol purement argilo-siliceux, ou même siliceux, occupant à la partie supérieure des pentes une hauteur moyenne de 10 mètres, parfois moins, souvent aussi beaucoup plus, suivant que les vallées ou vallons traversent le terrain tertiaire dans ses faibles ou ses grandes épaisseurs, et cela à de très-petites distances ; au-dessous, sur ces mêmes pentes, un sol purement calcaire résultant de la désagrégation de la craie. En réalité, il n'en est point tout à fait ainsi : la terre des plateaux, partout où elle n'a point été modifiée par l'homme, est restée telle qu'elle est fournie par le terrain géologique, mais celle des pentes a été fortement modifiée. On conçoit que des matériaux aussi meubles que des

sables et des argiles ont été très-facilement entraînés et par leur propre poids et par les eaux, qu'ils se sont arrêtés en quantités plus ou moins considérables suivant que la pente était faible ou plus roide; qu'ils se sont mélangés aux débris de la craie ou même qu'ils ont formé de petits dépôts à sa surface, exerçant sur la terre végétale une influence des plus heureuses; car celle qui est formée par les détritus de la craie est stérile ou très-peu fertile, comme le prouve l'exemple d'une partie de la Champagne. Rien de plus variable, d'ailleurs, que la composition de ces sols, suivant que l'entraînement des matériaux provenant du sommet s'est trouvé facilité ou ralenti.

D'après ce que nous venons d'exposer, il est déjà facile de voir qu'on peut rencontrer à de très-faibles distances, et par suite dans des conditions climatériques identiques, des sols fort différents au point de vue de la composition chimique, souvent très-analogues quant à leurs propriétés physiques, ainsi que nous nous réservons de le montrer plus loin. Le bois de Champfétu est placé de telle façon que ce fait y est particulièrement remarquable. Situé au bord septentrional du plateau, le long de la vallée de la Vanne, entre les extrémités de deux des grands vallons qui y débouchent, il est de faible étendue, 300 hectares environ, et les différences de niveau sont très-faibles : elles ne dépassent pas 59 mètres, la cote la plus élevée étant, d'après la carte du Dépôt de la Guerre, 205 mètres, et la plus faible 146 mètres sur le flanc de la vallée de la Vanne. Il est traversé par plusieurs vallons y prenant naissance, et dont les flancs, de pentes très-diverses, généralement assez faibles, offrent des sols très-variables, comme cela résulte de ce qui a été dit précédemment.

A la fin du siècle dernier, le domaine de Champfétu était en nature de terres labourables au milieu desquelles se trouvaient un certain nombre de parcelles boisées. Au commencement du siècle actuel, on pensa, avec raison, en tirer

meilleur parti en le boisant et l'on entreprit des plantations qui s'étendirent sur la plus grande partie de la surface ; cependant il n'y a que trente ans que les derniers travaux neufs ont été effectués. Les essences employées furent des arbres à feuilles caduques : chêne, châtaignier, bouleau, etc. Les travaux n'ayant pas été toujours parfaitement exécutés, le choix des essences, souvent malheureux, parce qu'on n'avait pas tenu compte des différences de terrain que nous avons signalées, enfin, par-dessus tout, le lapin, ce redoutable ennemi des forêts, ayant pullulé et détruit un grand nombre de plants ou de jeunes cépées, des clairières parfois importantes se produisirent. Il fallut les regarnir, et cela à plusieurs reprises, les mêmes causes ayant continué à agir ; on songea alors aux conifères, et la première espèce employée, il y a environ cinquante-cinq ans, fut le pin maritime ; puis les semis ou plantations de conifères furent à peu près arrêtés pour être repris activement avec divers conifères, parmi lesquels encore le pin maritime, par le propriétaire actuel, il y a vingt-cinq ans environ. Ces semis ont été continués depuis sur une plus ou moins grande échelle, à peu près chaque année, mais en abandonnant l'espèce qui nous occupe aujourd'hui, et pour cause, comme on le verra. Revenons aux pins de première introduction. Ils existent aujourd'hui exclusivement sur les sols résultant des terrains tertiaires. Les a-t-on plantés ou semés à l'origine là seulement? C'est peu probable. Ce serait la seule espèce dont on aurait consulté les exigences à l'endroit du sol, alors qu'elles étaient plus mal connues qu'aujourd'hui ; d'ailleurs deux ou trois pins maritimes chétifs, morts maintenant, et qui existaient il y a vingt-cinq ans sur les sols plus ou moins calcaires des pentes, semblent indiquer qu'on avait essayé là aussi cette espèce et qu'elle y a disparu progressivement, comme cela a eu lieu pour un essai postérieur. Quoi qu'il en soit de cette supposition, ces anciens pins sont de la plus belle végétation, et cela sans

qu'on puisse voir de différence entre eux, bien que les uns soient sur le plateau, les autres sur les pentes au-dessus du point où leur sol se mélange de calcaire. Les différences de niveau entre eux sont naturellement très-faibles ; on peut cependant les évaluer comme maximum à 30 et même 40 mètres. Il n'est pas étonnant qu'elles soient sans influence ; mais les expositions, qui sont aussi variées que possible, n'en exercent pas davantage. Ainsi les pins sont aussi beaux sur le plateau et la pente sud-est du canton des Quatre-Arpents que sur les pentes nord-ouest des cantons Henri et le Long-des-Terres. Partout ils sont accompagnés par les végétaux les plus silicicoles : le genêt à balai (*Sarothamnus scoparius*), la bruyère commune (*Calluna erica*). Ils ont le feuillage d'un beau vert foncé ; les feuilles persistent de trois à quatre ans ; ces dernières, lorsqu'elles existent, étant encore bien vertes, la partie supérieure de l'écorce se détache par larges plaques. Quelques semis naturels qui se sont développés malgré les conditions les plus défavorables de couvert prouvent combien l'espèce est près de sa station climatérique normale. Peu serrés, ces pins se sont fortement développés ; l'arbre présentant les plus belles dimensions se trouve au canton des Quatre-Arpents ; il a $0^m,60$ de diamètre à $1^m,50$ du sol, sur 18 à 20 mètres de hauteur totale.

On jugera mieux de la vigueur de ces arbres et, ce qui est important, des produits qu'ils peuvent fournir par le relevé suivant pris dans une coupe faite au printemps de 1871 au canton le Long-des-Terres. Les arbres avaient cinquante ans, et ceux qui ont été enlevés appartenaient à toutes les catégories de dimensions, deux ou trois plus gros compris toutefois. On en a choisi 17, représentant, autant que possible, la moyenne ; on en a mesuré toutes les dimensions de nature à pouvoir donner une idée exacte de l'arbre au point de vue de sa forme et des produits utiles comme bois d'œuvre qu'on a pu en tirer Elles sont indi-

quées dans le tableau suivant, où l'on désigne sous le nom de *tronc* la partie de la tige susceptible de fournir du bois d'œuvre. On en donne également le volume réel calculé en la considérant comme un cylindre ayant pour base la circonférence prise en son milieu.

Tableau I.

	HAUTEUR TOTALE.	HAUTEUR jusqu'à la naissance des branches.	CIRCONFÉRENCE à 1 mètre du sol.	HAUTEUR du tronc.	CIRCONFÉRENCE au milieu du tronc.	VOLUME réel du tronc.
	m	m	m	m	m	mc
1...	12	5,50	1,22	8,50	0,92	0,573
2...	14	7,25	1,32	10,25	0,98	0,783
3...	15	7	1,50	10,25	1,10	0,987
4...	15	6	1,65	10,50	1,32	1,421
5...	16,50	6,25	1,75	11	1,36	1,619
6...	15,65	7	1,40	11,50	1,05	0,990
7...	16,33	7	1,40	11	1,04	0,947
8...	13	7	1,35	9,50	0,85	0,559
9...	12,50	6	1,20	7,75	1	0,617
10...	12	7	1,22	9,25	0,95	0,650
11...	14	6	1,75	11,25	1,30	1,513
12...	13	6	1,55	11,25	1,05	1,006
13...	14,50	6,50	1,50	10,50	1,26	1,327
14 ..	13	5,50	1,16	8	0,95	0,563
15...	12,50	7	1,05	9	0,83	0,505
16...	12	6,25	1,40	8,50	1,05	0,732
17...	14	7	1,45	9,25	1,07	0,859
					TOTAL......	15,651

Ces 17 arbres ont produit en outre $1^{st},68$ de bois de feu, $5^{st},34$ de bois à charbon et 225 bourrées. Si l'on réduit en mètres cubes pleins le volume des bois de feu et à charbon, on trouve $4^{mc},633$ qui, ajoutés à $15^{mc},651$, donnent pour le volume total des 17 arbres $20^{mc},284$, en négligeant les bourrées, ce qu'il nous faut faire, n'ayant pu évaluer expérimentalement leur conversion en volume plein, les feuilles, à raison de leur persistance, y entrant

pour la plus grande part. Si nous divisons le volume total trouvé et le nombre total de bourrées, nous obtenons pour le volume moyen d'un arbre 1^{mc},193 et 13 bourrées.

On voit, d'après ce qui vient d'être dit, que la végétation des pins maritimes sur sol siliceux est fort belle, et les produits fournis par eux importants. Nous ne pouvons malheureusement en signaler, sur ces sols, de plus jeunes, d'âge identique à ceux des sols calcaires dont il nous reste à parler maintenant ; lorsque, il y a vingt-cinq ans, on reprit les travaux de semis et de plantations, les terrains tertiaires étaient pour la plupart boisés, et dans tous les cas on y employa exclusivement pour les regarnis à effectuer les bois à feuilles caduques. Il n'en fut pas de même pour les sols plus ou moins calcaires des pentes où se trouvaient les vides les plus considérables ; diverses considérations amenèrent l'emploi des conifères, et au début surtout, alors que l'appropriation des essences au sol était encore mal connue, les espèces employées ont été assez nombreuses. Ce furent le pin maritime (*P. pinaster*), le pin sylvestre (*P. sylvestris*), le pin laricio d'Autriche (*P. laricio austriaca*), le pin laricio de Corse (*P. laricio portiana*), le pin du lord (*P. strobus*), le mélèze (*Lania europæa*), l'épicéa (*Picea vulgaris*), le sapin pectiné (*Abies pectinata*). Cette dernière espèce, fort exigeante dès ses premières années à l'endroit de la fraîcheur du sol et de l'exposition, employée d'ailleurs sur une très-petite échelle, ne prospéra que là où elle trouva exceptionnellement ces deux conditions réunies ; toutes les autres réussirent et sont en voie de fournir des produits sérieux, une seule exceptée, celle que nous étudions, celle que sa bonne végétation sur les plateaux pouvait faire considérer comme bien adaptée au pays. Il va de soi qu'en parlant de succès obtenus avec des espèces aussi boréales et montagnardes que l'épicéa et le mélèze nous faisons allusion à leur croissance vigoureuse pendant cinquante à soixante ans, lors-

qu'elles se trouvent sous un climat plus chaud que celui de leur patrie, activité de végétation qui est bientôt suivie d'un ralentissement considérable et d'une mort précoce. Dans ces conditions, ces essences dépaysées peuvent parfois fournir des produits utiles à un particulier qui les emploie transitoirement pour couvrir facilement un sol, ou qui consent à les semer ou planter à nouveau après l'exploitation; qui, dans tous les cas, cherche une réalisation rapide sans s'inquiéter de l'intérêt public; mais il est bien entendu que nous ne songeons pas un instant à recommander l'épicéa et le mélèze pour former des forêts permanentes destinées à se régénérer spontanément et à constituer des bois de grandes dimensions, sous un climat aussi tempéré que celui de la Champagne et de la Bourgogne. Cette observation importante faite, revenons à l'examen des faits observés sur les pins maritimes semés en sol calcaire. Ils ont été introduits avec de semblables conditions du sol dans les cinq cantons suivants : Remise-aux-Épines, en très-petite quantité, Bas-de-la-Remise-carrée et Terres-Blanches en assez grande quantité, suivant le mode de semis par potets, au Bas-du-Cellier et au Buisson-Cartault sur une grande échelle par semis en plein, à la volée, avec labour complet du sol. Dans les deux premiers cantons, il n'en reste pas un seul : les deux ou trois derniers du Bas-de-la-Remise-carrée sont morts l'année dernière, âgés de vingt ans, dépassant à peine la hauteur d'homme ayant une grosseur proportionnée. Aux Terres-Blanches, il en reste quelques-uns seulement de fort médiocre végétation, ressemblant aux plus beaux de la partie basse du Bas-du-Cellier, dont il sera question plus loin ; encore sont-ils à la partie supérieure, là où la couche de terre argilo-siliceuse a conservé quelque épaisseur; à côté d'eux, des pins sylvestres, et surtout des pins d'Autriche, du même âge à peu près ou plus jeunes qu'eux, sont très-vigoureux et commencent à être de véritables arbres.

Ceux du Buisson-Cartault et surtout du Bas-du-Cellier méritent de nous arrêter plus longtemps, car c'est pour ce dernier canton que nous avons fait une étude chimique des cendres du végétal et du sol, dont nous donnons les résultats plus loin. Voici donc ce qui s'est passé dans ces deux cantons. Le semis y fut pratiqué au printemps de 1852. La graine de bonne qualité leva bien, plutôt même en trop grande quantité au Bas-du-Cellier; mais dès la première année, dans les deux cantons, et surtout dans ce dernier, les jeunes plants de la partie moyenne de la pente commencèrent à périr; dès la seconde année ils avaient presque tous disparu. Aujourd'hui il n'en reste plus un seul dans cette région : les survivants sont à la partie supérieure, où l'on avait à peine atteint par la culture le terrain tertiaire, et à la partie inférieure, où, les terres éboulées du haut s'étant arrêtées, la terre végétale est différente de ce qu'elle est au milieu de la pente, comme nous l'établirons plus loin; mais ceux qui ont persisté et qui sont encore assez nombreux au Bas-du-Cellier présentent un phénomène remarquable et sur lequel nous ne saurions trop insister : leur végétation devient chaque jour plus mauvaise. Comme conséquence, chaque année, un nombre plus ou moins grand de ces jeunes arbres sèchent sur pied. En cela ils se comportent d'une façon absolument différente de toutes les autres espèces feuillues ou résineuses plantées à côté d'eux, une seule exceptée, le châtaignier, qui offre les mêmes allures, nous verrons pourquoi. Le pin sylvestre voit aussi sa croissance s'affaiblir assez rapidement, mais à un degré beaucoup moindre et sans jamais sécher sur pied, au moins dans les limites de temps pendant lesquelles ont été faites les observations. Toutes les autres espèces, lorsqu'elles ont dominé les conditions difficiles dans lesquelles elles peuvent se trouver les premières années, s'accroissent au contraire plus rapidement chaque année; cela est vrai particulièrement et très-facile à constater chez les autres

conifères, les pins d'Autriche, par exemple, à cause de leurs pousses terminales successives toujours aisées à comparer. De tous les pins maritimes survivants, les meilleurs sont à la partie supérieure des pentes; le plus beau est au Buisson-Cartault : il a été transplanté en sol de terrain tertiaire, mais là où il n'a pas encore une très-grande épaisseur. Il avait, il y a deux ans (1871), au printemps, cinq mètres de hauteur totale sur un décimètre de diamètre, à $1^{m}, 50$ du sol. Il portait encore toutes les feuilles des deux dernières années et une partie de celles de la troisième; un autre sujet placé à côté de lui et offrant à peu près les mêmes dimensions avait encore une partie de celles de la quatrième. Ces feuilles étaient d'un vert plus foncé que celles des pins placés à un niveau inférieur. Quant à ceux-ci, dans les deux cantons, et notamment au Bas-du-Cellier, ils offrent l'aspect le plus misérable. Leur ramification est très-grêle; leur feuillage court, jaune, persiste au plus deux ans; le plus souvent il est tombé complétement avant la fin de la seconde année. Plusieurs portent fruit. Quant aux dimensions, voici celles relevées pour les plus beaux arbres du Bas-du-Cellier, à l'automne de l'année 1872 :

Hauteur.	Diamètre au niveau du sol.
$3^{m},20$	$0^{m},08$
3,15	0,085
3,40	0,085
3,50	0,090
3,30	0,078

Pour les plus petits, l'un d'eux avait $0^{m},47$ de hauteur et $0^{m},018$ de diamètre au niveau du sol. L'ensemble est compris entre ces deux extrêmes, mais se rapproche peut-être plus de la limite inférieure que de la supérieure, ceux donnés ici comme les plus beaux, étant presque exceptionnels. Il est évident, d'après cela, que les produits

sont à peu près nuls : deux ou trois morceaux de bois à charbon et une petite bourrée pour les plus beaux. Nous ne pouvons fournir des termes de comparaison provenant d'arbres de même âge, ayant crû sur un sol siliceux, les quelques semis naturels existant sous les vieux pins ayant trop souffert du couvert. Nous aurions voulu pouvoir au moins donner le diamètre pour les vingt et une premières années des arbres abattus ; malheureusement nous y avons songé trop tard et des obstacles matériels nous ont empêchés de réaliser cè projet. En présence de ces impossibilités, nous avons cherché à déduire par un calcul de proportions les dimensions de ces arbres à cette époque. Il est à peine besoin de dire que les chiffres obtenus sont beaucoup trop faibles, la croissance en hauteur et la largeur des accroissements annuels étant plus grandes pendant cette première partie de la vie de l'arbre que pendant les années qui ont précédé l'exploitation. Ils n'en sont que plus probants ; les voici pour le plus gros de ceux mentionnés au tableau I : hauteur $6^m,93$, diamètre à la base $0^m,23$; pour le plus petit, hauteur 5 mètres, diamètre à la base $0^m,14$. On voit que, même avec ces chiffres trop faibles, nous sommes bien au-dessus des dimensions trouvées pour les plus beaux pins du sol calcaire.

La comparaison que l'on peut faire entre eux et les autres conifères plantés à côté d'eux n'est pas moins instructive. Nous ne voulons pas la faire complète avec toutes les espèces, ce qui allongerait inutilement ce Mémoire : nous prendrons seulement l'espèce qui se rapproche le plus du pin maritime et que son excellente végétation sur les sols calcaires fait choisir maintenant de préférence pour le reboisement de ces sols. Faisons remarquer d'abord qu'à l'encontre de ce qui se passe pour le pin maritime, cette espèce, comme cela est déjà indiqué, voit sa végétation s'améliorer constamment à partir de l'époque de la plantation ; lors même qu'elle a eu à subir de graves dommages des insectes, elle se réta-

blit parfaitement, et jamais on n'en voit un seul arbre sécher sur pied, comme cela est constant pour son congénère, alors qu'il n'a subi aucune atteinte. Ceux qui se trouvent dans le bois de Champfétu sont tous d'introduction récente. Les plus vieux se trouvent au canton des Quatre-Arpents, sur une pente en sol calcaire, à quelques mètres de l'endroit où, dans le canton de la Remise-aux-Épines, des pins maritimes de semis ont tous disparu. Ils sont de même âge que les pins maritimes du Bas-du-Cellier ; peut-être même ont-ils un an de moins. Ils ont eu à subir, vers l'âge de trois à quatre ans, l'épreuve de la transplantation. Au printemps de 1871, le plus gros avait 7 mètres de hauteur et $0^{m},18$ de diamètre à $1^{m},50$ du sol ; un autre près de lui, représentant la moyenne du massif, $5^{m},50$ de hauteur, $0^{m},15$ de diamètre. Ces arbres sont très-vigoureux ; ils ont le feuillage d'un beau vert noir persistant trois ans.

Au Bas-du-Cellier, à la suite de l'insuccès du pin maritime, on a eu recours au pin d'Autriche. Nous ne pouvons donner des dimensions comme terme de comparaison, parce que cette essence a été introduite par voie de plantation, neuf à dix ans seulement après le semis du pin maritime, et que beaucoup de ces plants ont souffert pendant les premières années des dégâts causés par le lapin. Aujourd'hui ils ont surmonté cette difficulté : ils persistent tous, à part quelques-uns qui, trop fortement rongés, n'ont pu se reformer une tige. Très-beaux dans l'endroit où les pins maritimes existent encore en partie, ils y font des pousses chaque année plus vigoureuses; leur feuillage est d'un beau vert noir, caractéristique de cette race; il persiste trois ans. Dans la région moyenne de la pente où le pin maritime a disparu immédiatement, ils sont moins beaux ; cependant ils ne meurent point et leur végétation s'améliore constamment. Leurs pousses annuelles arrivent maintenant à la limite de 20 centimètres ; leur feuillage, parfois un peu jaunis-

sant, mais souvent d'un vert noir, persiste deux ans, quelquefois trois.

Comme on le voit, le contraste est complet entre les pins maritimes venus sur terrain tertiaire et ceux qui ont crû sur sol calcaire, entre ceux-ci et les diverses essences feuillues ou résineuses que l'on a plantées à côté d'eux. Or la végétation d'une espèce dépend essentiellement des conditions climatériques qu'elle subit ou du sol sur lequel elle s'implante. Il est évident que les premières ne peuvent nous donner la solution du problème. La différence d'altitude entre les deux stations des pins est absolument insignifiante, souvent même nulle, puisque nous avons vu que la différence de niveau entre les deux points extrêmes de la forêt est de 59 mètres seulement, que les pins vigoureux du terrain tertiaire descendent parfois à 30 et 40 mètres du sommet ; que ceux du sol calcaire ne sont point à la limite inférieure, que parfois même ils se trouvent au même niveau ou plus haut que les premiers, ceux du canton de Terres-Blanches, par exemple, comparés à ceux du canton Henri. L'exposition ne saurait mieux nous rendre compte des faits remarquables de végétation que nous venons de constater, puisque nous avons vu les pins sur terrain tertiaire réussir également à toutes les expositions. Une seule différence climatérique est appréciable entre les deux stations. Les pentes calcaires sont plus chaudes que le plateau, ce qui permet à la vigne d'y mieux réussir ; mais cette différence, déjà appréciable au sommet de ces versants où se trouve encore le terrain tertiaire et où les pins maritimes sont fort beaux, est tout à l'avantage de cette espèce méridionale.

Reste donc la différence des sols pour expliquer comment l'espèce réussit remarquablement bien sur certains points, très-mal sur d'autres où elle peut même complétement se refuser à croître. Dans cette étude, et pour être complétement d'accord avec les faits observés, nous distinguerons

trois types : le sol qui provient du terrain tertiaire en place et que, pour plus de simplicité dans l'exposition, nous nommerons *sol siliceux ;* celui qui, se trouvant sur les pentes, est formé, pour une part notable, des matériaux du terrain tertiaire entraînés par leur poids ou par les eaux : ce sera le *sol calcaire ;* enfin celui que l'on trouve parfois au milieu des pentes, dans la composition duquel les débris de la craie blanche entrent pour près d'un tiers à l'état de terre fine passant au tamis, et pour une part plus importante encore sous forme de fragments plus gros, sera le *sol stérile ;* nous employons cette qualification pour rappeler que le pin maritime se refuse complétement à y croître, même dans le mauvais état de végétation constaté sur le sol calcaire ; mais la stérilité est loin d'être absolue, puisque d'autres espèces, le pin d'Autriche, par exemple, y croissent, tout en y prenant un développement moindre que sur un sol plus favorable.

Physiquement, ce dernier type diffère très-notablement des deux autres ; il a une très-faible profondeur, $0^m,25$ au plus au-dessus de la craie en place ; très-chaud et très-sec à la surface, il garde cependant toujours une certaine fraîcheur dans son contact avec le sous-sol. Des conditions semblables sont évidemment favorables à la bonne végétation de toutes les essences forestières. Peuvent-elles déterminer *à elles seules* l'élimination absolue d'aucune de celles qui admettent un climat tempéré ou chaud ? Cela semble peu probable, étant donné ce que l'on observe dans la localité pour les espèces autres que le châtaignier et le pin maritime.

La terre calcaire a une profondeur moindre que celle de la terre siliceuse, elle est, par suite, plus sèche, plus susceptible de s'échauffer. Cela suffit-il pour expliquer le déplorable état de végétation des pins maritimes qu'elle supporte, leur disparition graduelle ? Nous ne le pensons pas. En effet, dans l'endroit choisi exprès, dans des conditions

moyennes où nous avons recueilli la terre destinée à être analysée, la profondeur était de $0^m,55$ au-dessus de la craie en place; encore celle-ci était-elle fissurée de façon à permettre une pénétration plus profonde des racines. Ce sont des conditions convenables pour toutes les espèces forestières, qui constituent déjà les meilleurs sols forestiers, et que le pin maritime est loin de rencontrer toujours dans ses stations naturelles sur le granit et surtout sur le porphyre. Quant à la sécheresse et à l'aptitude à l'échauffement un peu plus fortes, elles ne sauraient non plus rendre compte des faits observés lorsqu'il s'agit d'une espèce du Midi y habitant parfois des sols aussi secs que les porphyres. D'ailleurs les autres propriétés physiques des sols calcaires et des sols siliceux sont identiques, puisque les premiers proviennent des seconds pour une part importante de leurs éléments.

Les considérations dans lesquelles nous sommes entrés pour montrer comment sont formés les sols végétaux du bois de Champfétu suffisaient pour nous montrer que la différence radicale entre ceux où le pin maritime est vigoureux et ceux où il est dépérissant et finalement se refuse à croître est de nature chimique ; qu'elle consiste dans la présence, en quantité considérable, de la chaux dans les uns, dans son absence presque complète dans les autres. Nous n'avons pas voulu toutefois nous en tenir à ces données vagues, nous avons soumis à l'analyse chimique des échantillons de ces divers points. Celui du sol provenant des terrains tertiaires a été recueilli au canton des Quatre-Arpents sur le plateau. On a considéré comme terre végétale celle qui, sur une profondeur de 10 centimètres, se trouvait directement influencée par les débris végétaux de toute nature, feuilles, fruits, ramilles, etc., qui la recouvraient. On a enlevé encore 10 centimètres et l'on est arrivé à une terre qui n'était plus sensiblement colorée par la matière organique où l'on ne rencontre plus que des racines en petit nombre;

on l'a fouillée sur 10 à 15 centimètres: c'est ce que l'on a considéré comme le sous-sol ; il renfermait quelques silex qui ont été rejetés.

L'échantillon de terre calcaire a été recueilli au canton du Bas-du-Cellier. Au milieu des pins maritimes, entre un arbre de 2^m,75 relativement assez vigoureux et un autre de 0^m,75, on a pris, comme pour le cas précédent, la terre végétale sur 10 centimètres ; elle ne renfermait pas de débris de craie en gros fragments, mais des silex qui ont été rejetés, puis on a enlevé une épaisseur de 20 centimètres dans lesquels les fragments de craie apparaissaient et augmentaient progressivement ; on a alors pris un échantillon de sous-sol dans les 20 centimètres suivants, où les fragments se mêlaient, dans une portion notable, à la terre proprement dite ; à une profondeur totale, à partir de la surface, de 0^m,55 on trouvait la craie en place, mais encore très-fissurée.

L'échantillon de sol stérile a été recueilli également au Bas-du-Cellier ; il était fortement mélangé de fragments crayeux. Il n'y a pas eu lieu de prendre un échantillon différent comme sous-sol, la craie en place ayant été rencontrée à 0^m,24.

Le tableau suivant donne la composition centésimale de ces différentes terres pour la partie terreuse proprement dite, abstraction faite de tous les fragments arrêtés par le crible. Ce qui est qualifié résidu comprend le fer et l'alumine qui n'ont point été dosés, et la partie insoluble dans les acides, sable et argile.

Tableau II.

	Quatre-Arpents. — Sol.	Quatre-Arpents. — Sous-sol.	Bas-du-Cellier. — Sol.	Bas-du-Cellier. — Sous-sol.	Bas-du-Cellier. — Sol stérile.
Eau..	1,75	1,66	2,90	2,46	1,42
Matières combustib..	5,50	2,84	6,53	5,39	2,84
Chaux	0,35	0,20	3,25	24,04	29,72
Magnésie	0,38	0,47	0,47	1,31	1,00
Potasse	0,07	0,03	0,04	0,16	0,01
Soude	0,06	0,04	0,03	0,07	0,07
Acide phosphorique.	0,64	0,42	0,29	0,18	0,49
Résidu	90,55	92,70	83,00	46,80	40,00
Acide carbonique...	0,70	1,64	3,54	19,59	24,45
Totaux.....	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'inspection de ce tableau montre de la façon la plus évidente l'extrême pauvreté des sols du terrain tertiaire en chaux. La partie superficielle du sol des pentes au Bas-du-Cellier en renferme déjà une proportion notablement plus forte, mais, encore faible, elle augmente rapidement dans le sens de la profondeur, et le sous-sol peut être considéré comme du crayon presque pur. La différence pour les autres principes entre les deux sols est moins importante. Les mêmes existent de part et d'autre, et si le sol des Quatre-Arpents est plus richeen potasse, soude et acide phosphorique, cet avantage ne se maintient pas pour le sous-sol en ce qui concerne la potasse et la soude; d'un autre côté, celui du Bas-du-Cellier contient une proportion un peu plus forte de matières organiques et de magnésie. Ces différences sont légères et les quantités de chacune de ces substances contenues dans les deux sols sont plus que suffisantes pour assurer leur fertilité. Quant au sol stérile, il se distingue par une très-grande richesse en chaux et par une pauvreté remarquable en matières organiques et en potasse;

néanmoins il contient une quantité de sels minéraux suffisante pour la végétation.

Examinons maintenant quelle influence cette rareté ou cette abondance de la chaux dans le sol peut exercer sur la nature et sur la quantité des substances minérales absorbées par le pin maritime ; comme terme de comparaison nous ferons la même étude pour le pin d'Autriche ayant crû sur le sol calcaire.

Les cendres de pin maritime bien venant ont été obtenues en brûlant un rameau de vingt ans environ provenant d'un arbre vigoureux du canton des Quatre-Arpents placé à côté de l'endroit où a été recueilli l'échantillon de terre. Celles de pin mal venant proviennent de l'incinération de pins de vigueur diverse du Bas-du-Cellier, situés également à côté de l'endroit où a été recueilli l'échantillon de terre. On a pris un volume à peu près égal de bois, écorce et feuilles de chaque catégorie, pour les brûler. Quant au pin d'Autriche, il provient du canton du Bas-du-Cellier ; il a été pris auprès des pins maritimes, mais il était plus jeune qu'eux de dix ans environ. Le tableau suivant présente les résultats de l'analyse en proportion centésimale :

Tableau III.

	Pin maritime bien venant.	Pin maritim mal venant.	Différence en faveur du pin maritime bien venant.	Pin d'Autriche.
Acide phosphorique...	9,00	9,14	— 0,14	11,33
Acide silicique..... .	9,18	6,42	+ 2,76	7,14
Chaux...............	40,20	56,14	— 15,94	49,13
Sesquioxyde de fer....	3,83	2,07	+ 1,76	3,29
Magnésie............	20,09	18,80	+ 1,29	13,49
Potasse.............	16,04	4,95	+ 11,09	13,56
Soude...............	1,91	2,52	— 0,61	2,24
Totaux...	100,25	100,04	//	100,18
Taux p. 100 des cendres.	1,32	1,535	— 0,205	2,45

L'inspection de ce tableau révèle plusieurs faits intéressants. Le taux des cendres ne se trouve pas beaucoup augmenté pour une même espèce sur un sol très-riche en principes assimilables comme le sol calcaire ; il semble en être différemment d'espèce à espèce si l'on compare au pin maritime le pin d'Autriche, mais il faut se rappeler que celui-ci est plus jeune, ce qui tend à augmenter la proportion de cendres qu'il contient. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre d'après toutes les recherches faites jusqu'ici, les éléments constitutifs des cendres sont les mêmes au point de vue qualitatif, quelle que soit la composition de la terre végétale ; les proportions seules changent. La chaux, notamment, n'est pas moins nécessaire aux plantes silicicoles qu'aux calcicoles pour se constituer, puisque nous voyons la proportion de ce corps s'élever au taux énorme de 40 pour 100 dans les cendres d'un végétal ayant crû sur un sol n'en renfermant que 0,2 pour 100 dans son sous-sol.

Les variations dans les proportions de l'acide phosphorique, de la magnésie et de la soude sont insignifiantes.

La silice est un peu moins abondante dans le pin maritime du sol calcaire, mais la différence ne semble pas assez forte pour qu'on puisse y voir une des causes de sa mauvaise végétation ; il est bon de remarquer cependant que dans le même sol le pin d'Autriche en bon état de végétation en renferme une proportion légèrement plus forte.

La différence dans les proportions du sesquioxyde de fer est plus importante, eu égard à la faible quantité qu'on en trouve de part et d'autre : elle s'élève à 46 pour 100 en moins dans les cendres du pin du Bas-du-Cellier. Comme le fer est loin de manquer dans la terre végétale, il faut en conclure que la présence d'un excès de chaux a empêché l'absorption normale de ce corps, et si l'on songe au rôle important joué par le fer dans la chlorophylle on peut y

voir une des causes du dépérissement de l'espèce dans ces conditions.

Un fait analogue, mais bien plus remarquable, nous est révélé par la comparaison des chiffres afférents à la chaux et à la potasse. Les cendres du pin du Bas-du-Cellier renferment 15,94, soit 37 pour 100 de chaux en plus, ce à quoi il était facile de s'attendre vu la richesse du sol en ce principe ; mais ce qui est plus imprévu, c'est qu'à cette augmentation de chaux correspond une diminution de potasse de 11,09, soit 69 pour 100. Étant donné le rôle important joué par la potasse dans la nutrition végétale, il faut voir dans ce phénomène la cause principale de la mauvaise végétation et de la mort finale du pin maritime sur les sols calcaires.

L'examen des cendres du pin d'Autriche n'est pas moins intéressant : nous le voyons, dans le même sol que le pin maritime mal venant, absorber une proportion de chaux à peu de chose près moyenne entre celle des deux pins maritimes, et par contre ne pas rester fort en dessous de celui des Quatre-Arpents pour la proportion de fer et de potasse : en outre il contient une proportion notablement plus élevée d'acide phosphorique que les deux : 26 pour 100 de plus que le pin maritime bien venant. Ce sont évidemment les raisons qui lui permettent de se développer vigoureusement sur les sols calcaires.

Il nous semble résulter de tout ce qui vient d'être exposé que la cause qui éloigne le pin maritime des sols calcaires est essentiellement chimique. Elle rend mieux compte que toutes leurs propriétés physiques de l'éloignement de cette espèce pour ces sols. Le pin maritime serait dès lors dans le même cas que le châtaignier, d'après les observations de M. Chatin. Ainsi s'explique pourquoi, seul de toutes les essences forestières qui ont été introduites avec lui dans le bois de Champfétu, le châtaignier présente, comme nous le disions plus haut, exactement les mêmes phénomènes :

feuillage en mauvais état, impossibilité de se développer et mort rapide après quelques années de la plus chétive végétation sur les sols calcaires, croissance vigoureuse sur les autres.

Pour nous rendre compte d'une façon plus précise encore de l'influence exercée par la présence d'une proportion notable de chaux dans le sol sur la végétation du pin maritime, nous avons soumis à un examen spécial les feuilles, ces organes de nutrition si importants pour les végétaux. Malheureusement, lorsque nous avons voulu entreprendre cette étude, nous en avions une trop petite quantité pour en faire une analyse chimique spéciale ; nous avons dû, à ce point de vue, nous contenter d'établir le taux des cendres, qui est le suivant :

Pin maritime bien venant.	2,11 p. 100
» mal venant......	1,33 »
Pin d'Autriche...............	1,62 »

Il en ressort un fait remarquable : c'est que, contrairement aux prévisions, les cendres sont moins abondantes dans les feuilles des pins ayant végété sur sol calcaire, bien que pour la plante entière elles le soient un peu plus ; le pin d'Autriche lui-même confirme cette règle. Il semble, dès lors, que la chaux se dépose surtout dans la partie axile du végétal, probablement dans le corps ligneux.

L'examen anatomique et physiologique révèle des faits bien plus intéressants. A l'œil nu ou à la loupe, les feuilles de pins maritimes des deux provenances ne présentent que des différences de colorations et de dimensions en longueur et largeur ; celles des pins du sol calcaire sont d'un vert moins foncé, un peu jaune parfois, piqué de brun clair. Pour se rendre compte des dimensions, on a mesuré les feuilles d'une récolte faite à Champfétu le 6 avril 1872. La longueur des feuilles provenant du sol siliceux variait de $0^m,175$ à $0^m,187$, leur largeur était de 2 millimètres; la

longueur de celles des pins du sol calcaire variait de $0^m,092$ à $0^m,111$, leur largeur était de $1^{mm},5$.

Coupées transversalement, les premières laissaient échapper une térébenthine abondante; la section des secondes était presque sèche; celles du pin d'Autriche étaient plus riches encore en térébenthine que celles du pin maritime bien venant.

Sur une coupe transversale, on put constater au microscope que les organes élémentaires n'avaient subi aucune modification dans leur forme, mais que leur contenu différait profondément dans les pins des deux provenances. Pour bien se rendre compte de ce qui va être dit à ce sujet, il est bon de connaître la structure de la feuille des pins et notamment du pin maritime. Elle est bien rendue dans son ensemble par la figure, médiocre d'ailleurs comme exécution, donnée par Schacht [1] de la coupe transversale d'une feuille de pin sylvestre : au centre on trouve les faisceaux fibrovasculaires; ils sont entourés par un parenchyme incolore, à grandes cellules peu comprimées; autour de celui-ci un parenchyme vert, limité vers l'extérieur par un tissu incolore peu épais cuticularisé. Dans ce parenchyme vert sont rangés en lignes parallèles aux bords de la feuille les canaux résinifères. Chez le pin bien venant du sol siliceux les cellules du parenchyme vert sont remplies de chlorophylle en gros grains, un peu elliptiques; le parenchyme incolore renferme en abondance des grains incolores analogues comme forme et comme dimensions; la cellule en est parfois remplie complétement. L'action de l'iode démontre que ce sont des grains de fécule et que celle-ci remplit également l'intérieur du grain de chlorophylle, qu'il n'est même pas besoin de décolorer pour obtenir par l'iode la coloration caractéristique de la fécule.

---

(1) *Schacht : der Baum*, 2e édition, p. 176; 1860.

Chez le pin chétif provenant du sol calcaire, la chlorophylle est en granulations plus confuses, dans tous les cas beaucoup plus petites ; elles atteignent à peine la moitié des dimensions des grains normaux. Dans le parenchyme incolore, la fécule est beaucoup moins abondante, elle arrive au plus dans les cellules les plus riches à en remplir la moitié.

Le pin d'Autriche est riche en fécule, mais à grains normalement beaucoup plus petits que chez le pin maritime.

Ces faits prennent un grand intérêt si nous les rapprochons de la richesse si différente en potasse des cendres de pin des deux provenances et des belles recherches entreprises sur le rôle de la potasse dans la nutrition végétale, par MM. Nobbe, Schrœder et Erdmann [1]. Ces savants ont démontré, en effet, non-seulement que la potasse est indispensable aux végétaux pour se constituer, mais encore que cette nécessité résulte de ce que sans potasse il n'y a pour ainsi dire pas de production d'amidon. On voit que nos observations, faites avant que nous eussions connaissance du travail de ces physiologistes, sont en accord complet avec cette importante découverte. Quant à la rareté de la térébenthine, elle est une conséquence de la pauvreté en fécule, la première étant un dérivé de la seconde [2].

Les faits contenus dans ce Mémoire conduisent à des conséquences pratiques de quelque importance. Ils confirment l'opinion des sylviculteurs qui ont recommandé de ne point introduire le pin maritime sur les sols calcaires.

Dans les pays où l'on emploie le pin maritime sur une

---

[1] *Ueber der organische Leitung des Kalium in der Pflanze. Mittheilungen aus der physiologischen Versuchsstation Tharand*, von Prof. Dr Fried. Nobbe, Dr J. Schrœder und R. Erdmann ; Chemnitz, 1871. Analysé par l'un de nous dans le *Journal d'Agriculture pratique*, t. II, p. 725 ; 1872.

[2] *Voir* L. Dippel, *Die Harzbehaelter der Weisstanne und der Entstehung des Harzes in den selben. Bot. Zeit.*, p. 253 ; 1863.

grande échelle pour le boisement des terres de médiocre qualité, on a remarqué qu'il avait une végétation des plus médiocres sur celles qui avaient été précédemment marnées dans un but d'amélioration agricole. Le mal sous ce rapport est assez grand pour que la Société d'Agriculture, Sciences et Arts d'Orléans ait cru devoir mettre au concours [1] la recherche des causes de ce phénomène et des moyens d'y remédier. Il est évident, d'après notre travail, que la cause unique de l'action funeste exercée par la marne est la chaux qu'elle renferme. Quant au remède, il n'y en a pas de direct ; la seule chose à faire en pareil cas est d'employer pour le boisement des espèces qui ne redoutent pas la présence d'une certaine quantité de chaux dans le sol, ou même la recherchent, comme les diverses races du pin laricio, parmi les conifères.

Dans les travaux de boisement des dunes, on remarque, et nous avons été témoins du fait, que les pins maritimes sont d'autant plus beaux qu'ils ont crû en mélange avec l'ajonc d'Europe et le genêt à balais, plantes silicicoles comme lui. Forts de cette observation, les sylviculteurs chargés de ces travaux ont parfois essayé de semer ces plantes avec le pin ; ils ont remarqué qu'elles ne réussissaient pas partout et que, là où les pins étaient chétifs, elles étaient également mal venantes ou même disparaissaient. Il faut sans doute chercher la raison de ces faits remarquables soit dans la présence à une faible profondeur d'un sous-sol calcaire, ce qui est parfois incontestable, soit dans le mélange intime au sable de très-abondants débris de coquilles. Nous avons pu constater par nous-mêmes qu'il en est ainsi quelquefois, mais cette question demanderait une étude spéciale appuyée d'analyses ; nous donnons ici une simple indication, destinée à provoquer les recherches plutôt qu'une solution.

---

(1) Voir *Revue forestière*, p. 133; 1870.

Résumant notre travail, nous espérons avoir démontré les propositions suivantes :

1° Le pin maritime est une espèce silicicole.

2° Néanmoins il absorbe une quantité considérable de chaux, même sur des sols très-pauvres en cette substance, et il ne paraît pas avoir des exigences exceptionnelles en fait de silice ; il est probable que les autres espèces silicicoles sont dans le même cas.

3° La présence d'un excès de chaux dans le sol a pour conséquence une augmentation dans le taux de ses cendres ; cette augmentation porte seulement sur les organes axiles ; les feuilles en renferment moins que dans les conditions normales.

4° Sur les sols riches en chaux, il absorbe une quantité notablement plus grande de ce principe que sur les sols siliceux.

5° Cette augmentation a pour conséquence une diminution dans la quantité de presque tous les autres éléments des cendres.

6° C'est cette diminution, celle du fer en particulier et surtout de la potasse dans une énorme proportion, qui paraît être la cause du mauvais état de végétation de cette espèce sur des sols ainsi constitués. Il en est probablement de même pour les autres espèces silicicoles.

7° Cette influence fâcheuse de l'absence d'une quantité suffisante de potasse résulte surtout de la diminution considérable dans la production d'amidon et par suite de térébenthine qui en est la conséquence.

8° Au point de vue pratique, il résulte des faits exposés plus haut que l'on devra toujours s'abstenir d'employer le pin maritime pour le boisement des sols renfermant, soit naturellement, soit par suite d'introduction artificielle, une quantité notable de carbonate de chaux.

DU MOUVEMENT ASCENDANT SPONTANÉ DES LIQUIDES DANS DES ESPACES TRÈS-ÉTROITS (BANDELETTES DE PAPIER SPONGIEUX) COMPARÉ AU MOUVEMENT ASCENDANT DES MÊMES LIQUIDES DANS LES TUBES CAPILLAIRES;

Par M. C. DECHARME.

Après avoir étudié le mouvement ascendant d'un grand nombre de liquides dans les tubes capillaires [1], j'ai été conduit à rechercher si ces mêmes liquides conservaient, dans les bandelettes de papier spongieux, le rang qu'ils occupaient pour la hauteur et la vitesse dans un même tube. Voici les résultats généraux des expériences :

1° Le mouvement ascendant des liquides dans les bandelettes de papier buvard, sans présenter la vitesse et surtout la régularité de celui qu'on observe dans les tubes capillaires, offre néanmoins avec lui des analogies frappantes, comme aussi des différences essentielles. Les courbes figuratives des mouvements ont des formes qui se rapprochent de celles que fournissent les tubes capillaires, courbes qui s'éloignent très-sensiblement des paraboles, surtout dans la dernière partie de leur développement où elles tendent plutôt vers l'hyperbole; mais, dans les bandes de papier, le phénomène est plus complexe que dans les tubes : d'abord à cause du rôle que joue ici l'état hygrométrique de l'air ambiant, et ensuite parce qu'il y a à la fois capillarité et dialyse dans certains cas. Nous reviendrons plus tard sur ce dernier point.

2° Chaque liquide a une vitesse ascensionnelle qui lui est propre et qu'on pourrait appeler sa *vitesse capillaire*, en se servant dans toutes les expériences comparatives d'un papier toujours identique et de largeur constante, de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1872, p. 228.

1 centimètre par exemple, toutes autres conditions étant égales d'ailleurs. Dans les expériences suivantes, les bandes avaient 15 millimètres ou 30 millimètres de largeur, toutes taillées dans la même feuille, pour une même série d'observations.

3° Pour des liquides différents, pris dans les mêmes conditions, les *vitesses ascensionnelles* ne sont pas en rapport directe avec les *hauteurs totales* que doivent atteindre ces liquides. Ainsi, ceux qui sont peu volatils, comme les dissolutions acides ou salines concentrées, les substances avides d'eau, s'élèvent quelquefois lentement, mais leur mouvement persiste durant des journées et même des semaines entières.

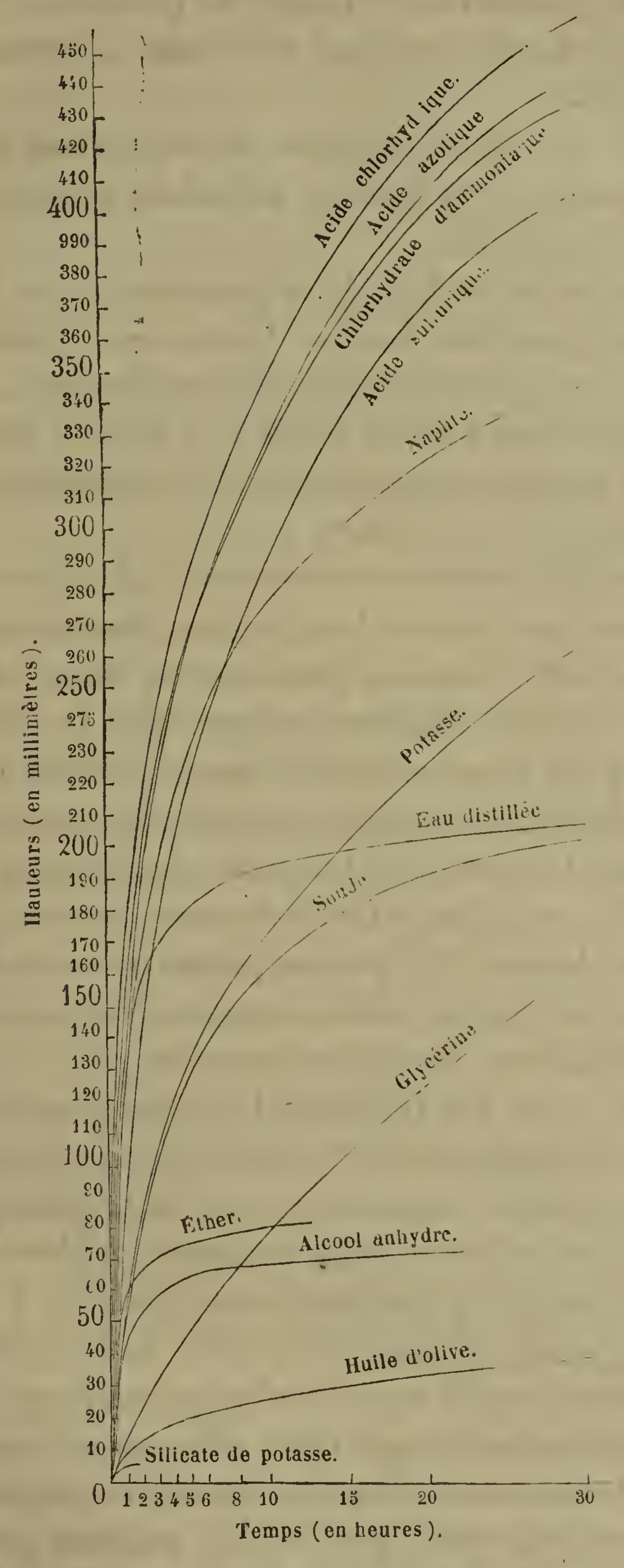
4° Cette *vitesse* n'est point d'ailleurs en raison inverse de la *durée totale* du mouvement, ni en rapport simple avec la *densité* du liquide. La loi de ce phénomène dépend aussi d'autres éléments, tels que la température et l'état hygrométrique de l'air ; les courbes figuratives des mouvements correspondants peuvent seules jusqu'alors représenter ce phénomène (voir *la figure ci-contre*).

5° Avec les tubes capillaires, on n'a trouvé qu'un seul liquide, la *dissolution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque*, qui eût une vitesse constamment supérieure à celle de l'eau pure. Dans les expériences faites avec les papiers spongieux, sur 207 liquides il s'en est trouvé plus de 40 (c'est-à-dire le cinquième environ) dont la *vitesse* et la *hauteur finale* sont supérieures à celles de l'eau. Parmi ces liquides, on peut citer : les acides chlorhydrique et azotique étendus ou purs, les acides oxalique, tartrique, citrique ; les chlorures de calcium, de zinc, de plomb ; le chlorhydrate d'ammoniaque [1], l'azotate, le bichromate,

---

[1] Ce sel peut, dans certaines circonstances dont il sera fait mention plus loin, égaler et même surpasser en vitesse initiale, l'acide chlorhydrique qui possède généralement le maximum de rapidité ascensionnelle.

l'oxalate, l'urate, le cyanurate, l'oxalurate d'ammoniaque ;



l'iodure et le bromure d'ammonium ; les chlorate, per-

chlorate, persulfate, bioxalate de potasse ; les sulfocyanure, bromure et cyanoferrure (rouge) de potassium ; le sulfate de soude ; l'eau sucrée, l'eau de chaux et même l'eau de puits ordinaire.

6° Pour un même liquide, toutes autres conditions égales, la *vitesse* et la *hauteur capillaire* augmentent avec la *largeur du papier*.

7° Pour un même liquide et pour une même largeur de papier, mais pour des bandes d'*épaisseur* double, triple, quadruple, etc. (bandes multiples formées par la superposition de plusieurs bandes égales), la *vitesse capillaire* et la durée d'ascension augmentent très-sensiblement avec l'*épaisseur*.

8° Une faible *pression* exercée sur les bandes multiples, à l'effet de mieux assurer leur contact, favorise le mouvement ascendant ; mais une pression trop forte sur une surface assez étendue diminue au contraire la vitesse d'ascension et peut même arrêter le mouvement du liquide.

9° L'inclinaison du papier exerce aussi une influence positive sur la vitesse, la longueur du chemin parcouru par le liquide et la durée totale du mouvement.

Dans tous les cas, il n'y a pas proportionnalité entre les hauteurs ou les vitesses observées et les éléments variables : largeur et épaisseur du papier, pression, etc.

10° Pour tous les liquides, la *vitesse* ascensionnelle croît avec la *température*. Toutefois, si au début du mouvement cette vitesse augmente avec la température, elle est bientôt contre-balancée et dominée par l'*évaporation*, qui ralentit et finit par arrêter complétement l'ascension du liquide, surtout quand celui-ci est assez volatil ; aussi la température a-t-elle en cette circonstance une influence considérable, influence qui varie elle-même très-notablement avec la nature des liquides soumis à l'expérience.

11° L'*état hygrométrique* de l'air ambiant joue ici un rôle important. Plus l'air est relativement humide, mieux

il favorise la *vitesse* et la *durée* d'ascension : ce qui amène nécessairement une augmentation plus ou moins grande dans la *hauteur finale,* éléments variables avec la nature du liquide, avec sa température et celle de l'air.

L'exemple suivant peut donner une idée de l'influence du degré d'humidité de l'air sur le mouvement ascendant de *l'eau* dans des bandelettes de 15 millimètres de largeur.

		TEMPS, EN HEURES.										
		½	1	2	3	4	4½	5	10	20	40	51
Hauteurs (en millimètres)	Air assez sec....	81	104	125	132	136	137	(fin du mouvement)				
	Air très-humide.	135	166	189	195	197	198	199	204	214	228	232

Ce qui vient d'être dit relativement à l'eau peut s'appliquer à beaucoup d'autres liquides, notamment à ceux qui sont très-volatils ou aux dissolutions de substances très-hygrométriques.

Enfin une autre preuve de la grande influence de l'humidité de l'air, dans le phénomène qui nous occupe, c'est qu'une bandelette de papier spongieux qui s'est desséchée à sa partie supérieure dans le cours d'une expérience, tout en demeurant plongée de 1 centimètre dans son liquide, peut quelquefois s'humecter de nouveau et aspirer le liquide, si l'air ambiant devient très-humide.

Phénomènes consécutifs. — Les bandelettes imbibées, par capillarité, des substances suivantes, sont restées humides pendant plusieurs mois de l'été :

Cyanure de potassium.
Sulfocyanure de potassium.
Sulfocyanure d'ammonium.
Chlorure de calcium.
Chlorure de magnésium.
Chlorure de zinc.
Sesquichlorure de chrome.
Bromure de chaux.
Azotate de chaux.
Azotate de cuivre.
Azotate d'urane.
Azotate d'argent.
Pentasulfure de potassium.
Hyposulfite de potasse.
Hypophosphite de potasse.
Phosphite d'ammoniaque.
Phosphite de potasse.
Sulfate de potasse.
Bisulfate de potasse.
Acétate de potasse.
Potasse caustique.
Glycérine pure, etc.

Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique demi-étendus sont restés, après l'expérience, six à sept jours humides sur les papiers, à une température de 15 à 20 degrés.

Le chlorure d'or a noirci complétement la bandelette, qui est bientôt tombée en morceaux, tout en restant très-humide fort longtemps.

La bande imbibée de *sulfocyanure de potassium* est restée humide sur toute sa longueur (de 45 centimètres), pendant plus de six mois, temps au delà duquel l'expérience n'a pas été continuée.

12° Enfin une dernière cause vient souvent mettre obstacle à l'ascension des dissolutions salines : c'est la *cristallisation* qui se produit sur le papier par suite de l'évaporation du liquide qui s'y concentre de plus en plus. On en a un exemple dans le chlorhydrate d'ammoniaque qui, par un temps humide et une température peu élevée, prend au départ une vitesse égale et même quelquefois supérieure à celle de l'acide chlorhydrique demi-étendu qui a généralement le maximum de vitesse ascensionnelle ; mais si l'air ambiant est assez sec, le sel, au bout d'un jour ou deux, cristallise en couches plus ou moins épaisses sur la partie moyenne de la bande de papier qui l'aspire, ce qui ralentit le mouvement et finit bientôt par l'arrêter complétement. Alors la bande se dessèche au moins dans la partie moyenne, tandis que la zone supérieure conserve encore un peu d'humidité durant quelque temps.

Cette remarque s'applique aussi aux dissolutions saturées de substances hygrométriques cristallisables qui, sans avoir la vitesse du chlorhydrate d'ammoniaque, présentent des variations analogues.

Il résulte de ces diverses influences perturbatrices que le mouvement ascendant d'un liquide dans une bandelette de papier spongieux peut être modifié par les circonstances extérieures, à tel point que, pour un certain nombre de

liquides, l'ordre des vitesses ascensionnelles, celui des durées ainsi que celui des hauteurs finales, peuvent en être intervertis.

En résumé, les liquides peu volatils, très-solubles, très-hygrométriques, qui ne cristallisent pas sur le papier spongieux, sont ceux qui s'élèvent le plus haut, sinon le plus vite.

L'ordre des hauteurs capillaires, celui des vitesses ainsi que celui des durées totales, doivent donc être, et sont en effet tout différents pour les mêmes liquides mis en expérience successivement dans les tubes capillaires et dans les bandes de papier buvard.

Pour montrer que ces deux ordres de phénomènes sont tout à fait distincts, nous plaçons ici les tableaux comparatifs des expériences faites sur les mêmes liquides avec les tubes capillaires et le papier spongieux [1].

---

[1] Le lecteur, pour faire cette comparaison, devra se reporter au t. XXVII, p. 232 (octobre 1872) des *Annales de Chimie et de Physique* pour y trouver d'abord le tableau des expériences faites avec les tubes capillaires puis la planche où sont tracées les courbes qui représentent graphiquement ces résultats numériques.

Le chlorhydrate d'ammoniaque ne figure pas sur ce tableau; mais son mouvement diffère très-peu de celui de l'eau; la courbe qui le représenterait se confondrait presque avec celle de l'eau, la différence des hauteurs finales n'étant que de 1 millimètre (sur 118) en faveur de la solution saline; la durée du mouvement est de $17^s,5$ pour cette dernière et de 20 secondes pour l'eau.

Quant au naphte, qui ne figure pas non plus dans ce tableau, il se place entre l'alcool et l'éther tant pour la vitesse que pour la durée d'ascension; mais sa hauteur finale, 47 millimètres, surpasse celle de l'alcool de 2 millimètres seulement.

Mouvement ascendant des liquides dans les bandes de papier spongieu

Températ

TEMPS en heures.	EAU distillée.	ACIDE sulfurique mi-étendu.	ACIDE azotique mi-étendu.	ACIDE chlorhydrique mi-étendu.	POTASSE en dissolution mi-étendue.	SOUD en dissol mi-éten
	mm	mm	mm	mm	mm	
1	124,5	99	135	148	53	52
2	155	139	179	191,5	80	77
3	168,1	167,5	210	224,7	98,6	95
4	175,5	192	234	250,5	113	110
5	180,6	212,5	254	272	126	122
6	184,5	230,4	271,4	289,5	137	132
8	190,1	260,6	299,5	319	155,5	148,
10	194	285,4	322,5	342,5	170,5	160
15	198,8	332,5	366,5	386	200,3	179
20	201,4	565,5	399,5	417	223,4	189
30	203,4	406,5	440,5	459	259	199
40	204	426	456	490	278	205
50	205,2	441	477	513	295	208
60	(49 h.)	452,3	494	533	308	(4
80		468,2	523	561	328	
100		480	546	581	342	
120		489	564	596	353	
140		496	578	607,5	362	
160		501,5	590	617,4	369	
180		506	600	626	375	
200		511	609	633,5	381	
250		521,7	628,3	649	394	
300		531	644	662	404	
350		539,5	658	672	414,5	
400		547,5	670,2	681	423	
500		561	694	696,3	437,5	
600		574	712	708	450	
700		585			461	
Hauteur finale.	....	597mm	718mm	720	> 500	......
Durée totale...	....	912h	792h	840	>1008	......

illimètres de largeur, plongeant de 1 centimètre dans leurs liquides.
1 degrés.

NIAQUE solution urée.	CHLORHYDRATE d'ammoniaq. en dissolution saturée.	ALCOOL anhydre.	ÉTHER sulfurique.	HUILE de naphte.	GLYCÉRINE pure.	HUILE d'olive.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
9	144	45	60	120,5	13	8,5
7	187	53,3	66,3	164	23	12,5
2	216	58,5	69,9	190,2	32	15,5
6	240	61,8	72,2	209,3	40	18
2,6	258	64,5	74	228	47,5	19,6
8	274	66,5	75,5	237,5	54,3	21,1
6,5	299	68,2	77,7	257,5	66,5	23,2
2,5	320	69,6	80	372,5	77,8	25,1
4,3	360,5	70,2		299,3	102,5	28,8
2	391,5	70,5		317	124	32
6	432			342	162	37,2
8,6	441			347	194	45
10	470			366,5	220	51
10,6	480			374,5	243	56
11,9	502			388	278	67
12	510			398,7	306	77
(90 h.)	(92 h.)			408	329	86
				416	347	95
				423	363	104
				429	377	112,3
				435	390	121
				448	418	140,5
				459,3	442,5	158
				469,4	464	176
				478,5	485	192
				490	522,5	220
					557	247
					589,4	267
......	....	... .	....	....	648mm	297mm
......	....	....	....	....	912h	888h

Il ressort immédiatement de la comparaison de ces deux tableaux numériques, et mieux encore des courbes qui les représentent (voir *la figure*, p. 417), que l'ordre des vitesses, celui des hauteurs ainsi que celui des durées totales d'ascension des liquides, ne sont pas les mêmes dans les tubes capillaires et dans les papiers spongieux. Par conséquent les lois qui président à ces deux phénomènes sont différentes.

Il résulte aussi des expériences faites sur un grand nombre de liquides de natures très-diverses (tant par leur composition chimique que par leurs propriétés physiques) qu'avec les tubes capillaires la dissolution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque et l'eau sont au premier rang, pour la vitesse et la hauteur finale; tandis que dans les bandes de papier ces deux substances sont distancées, sous ce double rapport, la seconde surtout, par les acides étendus, les alcalis et nombres de dissolutions potassiques sodiques, calciques, etc. De plus, dans les bandes de papier, l'acide chlorhydrique a la plus grande vitesse et atteint généralement le maximum de hauteur [1].

Quant au silicate de potasse qui, pour les tubes capillaires, était placé entre la glycérine et l'huile d'olives, il se trouve ici tout à fait au bas de l'échelle : son mouvement est presque nul; le liquide n'atteint, en effet, que 4 millimètres environ de hauteur dans le papier spongieux.

Des résultats précédents, relatifs à l'ascension des liquides

---

[1] Pour quelques liquides, le mouvement ascensionnel s'est continué pendant plus de trois mois et demi (du 4 janvier au 20 avril 1873), dans des bandes de 3 centimètres de largeur; ces liquides se sont élevés aux hauteurs suivantes :

	mm
Acide sulfurique demi-étendu......	860
» azotique pur................	720
» chlorhydrique pur....	802
Glycérine pure......................	718
Huile d'olives.............. ...	352

dans les bandelettes multiples (en largeur ou en épaisseur) de papier spongieux, on peut induire, entre autres conséquences propres à expliquer divers phénomènes naturels, les deux suivantes :

1° Ces résultats montrent comment les liquides, l'eau en particulier, avec les substances qu'elle tient en dissolution, s'élèvent à de si grandes hauteurs dans certains corps poreux, comme les matériaux de construction, lorsque les fondations du bâtiment dont ils font partie touchent à un sol humide. Il n'est pas extraordinaire alors de constater la présence de l'humidité et surtout de matières salines, non-seulement au rez-de-chaussée, mais même au premier et quelquefois au second étage, après un temps plus ou moins long, par suite de l'ascension capillaire des dissolutions aqueuses à la faveur des corps poreux de grande épaisseur, soustraits à l'évaporation.

2° D'autre part, les vaisseaux des plantes, avec leurs nombreuses anastomoses, et à cause de la perméabilité latérale des tissus qui les composent, sont plutôt assimilables au papier spongieux à feuilles multiples superposées qu'aux tubes capillaires très-fins. C'est pourquoi l'on ne doit pas s'étonner si, dans les végétaux, la plupart des dissolutions salines qui renferment des sels propres à leur nutrition montent dans ces canaux à des hauteurs beaucoup plus grandes que ne le ferait l'eau pure elle-même et bien plus vite. Il n'est donc pas nécessaire de recourir à une finesse extrême des vaisseaux pour expliquer l'ascension des liquides dans les tissus des plantes. Il suffit de remarquer que les dissolutions salines qui se trouvent naturellement dans le sol s'élèvent bien plus haut que l'eau pure, quelquefois au double de cette hauteur, par exemple les sels suivants : azotate, sulfate, carbonate et bicarbonate de potasse, azotate de chaux, carbonate de soude, chlorures de potassium et de sodium.

L'UDOGÈNE ;

Par M. J. MELLIÉS,
Professeur de Chimie à l'École des Arts.

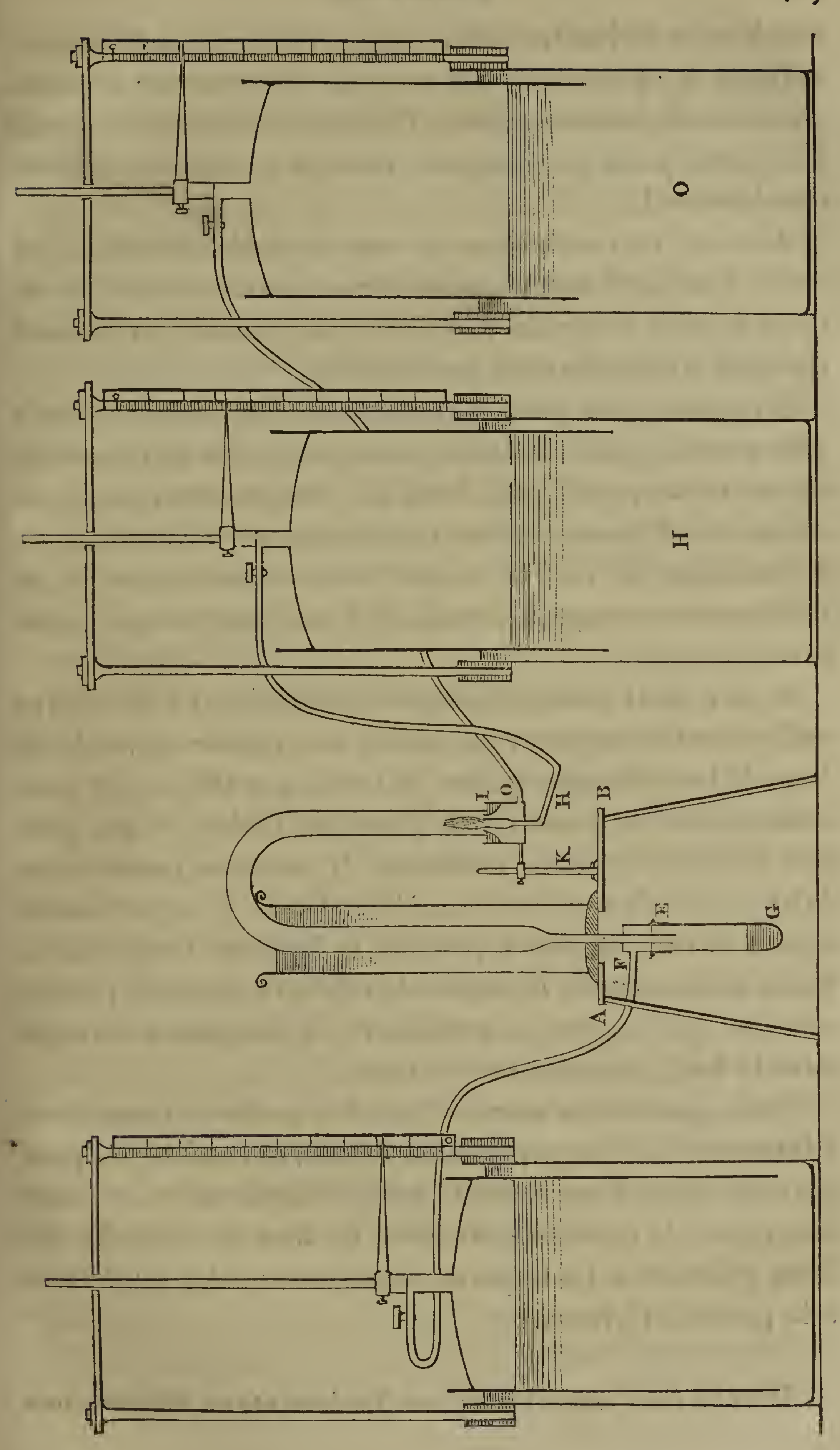
Présenté à l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres
de Toulouse, le 3 avril 1873.

Cet instrument est destiné à réaliser, dans les cours publics, l'expérience de la synthèse de l'eau, faite en 1789 par Monge, Lavoisier, Fourcroy, Lefèvre-Gineau, Seguin et Meunier.

L'appareil employé par ces chimistes a l'inconvénient d'être très-volumineux ; ses diverses parties ne se détachent pas assez les unes des autres pour qu'on puisse en saisir facilement les détails. L'emploi de l'étincelle électrique pour enflammer l'hydrogène n'est pas sans danger. Enfin, et c'est là son plus grand défaut, l'hydrogène doit arriver très-lentement pour que la vapeur d'eau formée puisse se condenser sur les parois éloignées du ballon ; l'expérience est tellement longue qu'on ne peut guère la reproduire dans les Cours de Chimie.

J'ai cherché à éviter ces imperfections dans celui que j'ai fait construire. En voici les principales dispositions (voir *la figure ci-contre*) :

Quatre tiges de 40 centimètres de longueur, soudées presque perpendiculairement aux quatre angles d'une plaque rectangulaire en cuivre AB, forment le support de l'appareil. La plaque est percée d'une ouverture que recouvre une grande éprouvette en verre, devant servir de réfrigérant. A travers le fond de cette cuve passe un tube de cuivre étroit qui d'un côté se termine à 20 centimètres


O
H
I
O
H
B
K
E
G
F
A

plus bas, et de l'autre s'élève suivant l'axe du réfrigérant, s'élargit et se continue par un tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ. Ce tube se recourbe en forme de siphon, passe par-dessus le bord de la cuve et vient se terminer en I.

A 10 ou 12 centimètres de son extrémité étroite, il se soude à un petit manchon en cuivre, portant un orifice latéral F, et à sa partie inférieure, un raccord qui permet d'y fixer une éprouvette graduée EG.

Il importe peu, pour la réussite de l'expérience, que la plus grande partie de la longueur de ce tube soit en verre ou en cuivre, qu'il soit droit ou contourné en forme de serpentin. S'il est en verre jusqu'à son rétrécissement, on a l'avantage de voir la vapeur d'eau se condenser et ce tube paraître nuageux au sein de l'eau limpide qui opère la condensation.

A côté de la cuve, et perpendiculairement à la plaque qui lui sert de support, est soudée une tige de cuivre K, le long de laquelle peut glisser le bec de gaz OH, et s'y fixer aussi au moyen d'une vis de pression. Ce bec de gaz peut être à simple jet ou à couronne. Il porte un godet annulaire rempli de mercure, dans lequel doit plonger l'extrémité I du tube de verre, pendant la durée de l'expérience. Enfin deux tubes O, H, munis de robinets, donnent passage aux gaz qui doivent se combiner ; l'hydrogène est amené dans le bec, l'oxygène tout autour.

Trois gazomètres munis d'échelles graduées complètent l'instrument. Leur capacité est arbitraire, mais égale pour les trois. L'un d'eux doit être rempli d'hydrogène, un autre d'oxygène, le troisième est vide. Le zéro de l'échelle des deux premiers est à la partie supérieure ; celui du dernier à la partie inférieure.

Marche de l'expérience. — Le bec étant abaissé, mis

en communication avec les gazomètres O et H et les tubes en caoutchouc purgés d'air, on met le bec dans sa position d'expérience et l'on ouvre, pendant quelques secondes, le robinet à oxygène pour chasser l'air de l'appareil.

Les trois aiguilles des gazomètres, qui ne sont fixées aux tiges qui guident les cloches que par une vis de pression, sont alors placées sur les zéros de leurs échelles. Le gazomètre à oxygène est chargé de manière que la force élastique de ce gaz augmente de 2 centimètres d'eau. La cloche à hydrogène reçoit un poids double et le troisième gazomètre est mis en communication avec l'orifice F. On abaisse le bec un instant pour allumer l'hydrogène, dont la flamme doit, tout d'abord, être très-faible, et on le remet en place ; puis, le robinet à oxygène étant ouvert, on fait grandir peu à peu la flamme jusqu'à ce qu'elle ait acquis une hauteur de 5 ou 6 centimètres.

Cela fait, l'arrivée de l'oxygène doit être réglée de telle sorte que la dépense accusée par son gazomètre soit les quatre cinquièmes environ de celle de l'hydrogène. De cette manière, la vapeur d'eau sera entraînée loin de la flamme par l'excès de ce gaz et n'empêchera pas la combustion de continuer.

Pour bien marcher, l'expérience doit produire de 3 à 4 centimètres cubes d'eau par minute, correspondant à une dépense de 4 litres d'hydrogène.

A la fin de l'opération, on ferme le robinet à hydrogène et on continue de laisser passer l'oxygène jusqu'à dépense égale. Les dernières vapeurs formées sont ainsi entraînées dans les parties froides de l'appareil et les dernières gouttes d'eau poussées dans l'éprouvette graduée.

On enlève alors les poids qui chargent les cloches pour constater les résultats de l'expérience.

Si, par exemple, on a brûlé 50 litres d'hydrogène, on s'assure que le troisième gazomètre a reçu 25 litres d'oxy-

gène et que l'éprouvette graduée contient 40 centimètres cubes d'eau.

En ayant soin de maintenir l'eau du réfrigérant dans le voisinage de zéro, en y plaçant un peu de glace, la condensation de la vapeur d'eau est assez complète pour que l'expérience puisse être regardée comme concluante. La perte ne s'élève pas à un demi pour 100. Si on veut la rendre rigoureuse, on n'a qu'à placer un tube en U avec de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique entre l'udogène et le dernier gazomètre.

RECHERCHES SUR L'ANALYSE SPECTRALE DANS SES RAPPORTS AVEC LE SPECTRE SOLAIRE;

Par M. Norman LOCKYER.

L'auteur, après avoir rappelé les recherches qu'il a entreprises, à partir de janvier 1869, de concert avec le docteur Frankland, signale le résultat qu'ils ont obtenu quant à l'agrandissement et à la diminution des lignes spectrales par les variations de pression, et à la disparition de certaines lignes lorsqu'on emploie la méthode qu'ils ont suivie depuis 1869. Cette méthode consiste à faire tomber sur la fente du spectroscope une image de la source lumineuse à examiner.

Il fait remarquer que les phénomènes observés sont de la même nature que ceux antérieurement décrits par MM. Stokes, W.-A. Miller, Robinson et Thalen, mais que l'application de cette méthode rend leur étude plus complète, les spectres métalliques étant nettement séparés du spectre du milieu gazeux à travers lequel passe l'étincelle

électrique. Des photographies de l'étincelle, prises dans l'air entre le zinc et le cadmium, et le zinc et l'étain, sont jointes au Mémoire, et montrent que, quand les spectres des vapeurs dégagées des électrodes sont étudiés de cette façon, les vapeurs à proximité des pôles produisent des lignes qui ne figurent pas dans le spectre de la vapeur à une plus grande distance de l'électrode ; de sorte qu'il paraît exister des lignes longues et des lignes courtes dans le spectre.

Les corps suivants ont été enregistrés d'après cette méthode :

Na, Li, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Cl, Sn, Sb, Ba et Pb,

les lignes étant tirées des cartes de Thalen avec indication des caractères et des longueurs des lignes.

Dans quelques cas, on a étudié les spectres des métaux, enfermés dans des tubes et soumis à une pression allant sans cesse en diminuant. Dans toutes ces expériences, les lignes disparaissent graduellement à mesure que la pression s'affaiblit, les *lignes les plus courtes disparaissant les premières, et les lignes les plus longues restant visibles le plus longtemps*.

Après avoir remarqué que la vapeur la plus pure et la plus dense donnait seule le plus grand nombre de lignes, il devenait intéressant d'examiner les spectres des composés résultant d'un métal combiné avec un corps non métallique. Le Mémoire contient les détails d'expériences faites avec les chlorures. On a trouvé dans tous les cas que la différence entre le spectre du chlorure et celui du métal, dans les mêmes conditions de l'étincelle, était caractérisée par l'élimination de toutes les lignes courtes. En changeant les conditions de dégagement de l'étincelle, on a obtenu pour résultat final la persistance seule des lignes les plus longues dans le spectre de la vapeur métallique. Dans les

corps de poids atomique faible combinés avec un équivalent de chlore, le nombre des lignes qui persistent dans le chlorure est très-considérable, 60 pour 100 avec Li, 40 pour 100 avec Na. Pour des corps de plus grand poids atomique, combinés avec deux équivalents de chlore, il reste beaucoup moins de lignes : — 8 pour 100 avec le baryum et 3 pour 100 avec le plomb.

L'auteur passe ensuite à l'application de ces observations au spectre solaire, le but à atteindre, en entreprenant ces expériences, ayant été de jeter quelque jour sur la constitution de ce spectre.

On sait que toutes les lignes connues des corps métalliques de l'atmosphère solaire ne sont pas renversées. M. Lockyer constate ce que Kirchhoff et Angström ont écrit sur ce sujet, et quelles sont, suivant chacun d'eux, les substances qui existent dans l'atmosphère solaire. Il annonce ensuite avoir découvert que, sans aucune exception, *les lignes qui ne sont pas renversées sont les plus courtes.*

Au moyen de cette clef additionnelle, il ne craint pas d'ajouter le zinc et l'aluminium (et peut-être le strontium) à la dernière liste des corps solaires donnée par Thalen, qui avait rejeté le zinc de la liste de Kirchhoff, et qui était d'accord avec lui pour rejeter l'aluminium. Il est à peine nécessaire d'ajouter que ces lignes sont dans chaque cas les plus longues lignes du spectre produit par le métal.

M. Lockyer termine en montrant les secours que ces déterminations pourront fournir à l'étude des nombreux changements cycliques des spectres solaires.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR L'ÉTAT DES CORPS DANS LES DISSOLUTIONS;

PAR M. BERTHELOT.

TROISIÈME MÉMOIRE [1].

RECHERCHES SUR LES ACIDES FORTS ET LES ACIDES FAIBLES ET SUR LES SELS QU'ILS FORMENT AVEC LA POTASSE, LA SOUDE ET L'AMMONIAQUE.

J'ai entrepris de préciser, par des expériences thermiques, les notions d'*acides forts* et d'*acides faibles*, de *bases fortes* et de *bases faibles*, demeurées jusqu'ici un peu vagues dans l'esprit des chimistes, bien qu'elles reposent sur les observations de déplacement réciproque et de double décomposition, dont il est impossible de méconnaître l'importance.

Ce qui jette quelque trouble dans l'esprit, c'est que, dans les cas où l'action réciproque est incontestable, elle se traduit en général par la séparation physique de l'un des composants du système, c'est-à-dire que l'un des acides se précipite sous forme peu soluble (acides borique, benzoïque, etc., déplacés par l'acide sulfurique);

Ou bien l'un des acides surnage à l'état liquide (acide butyrique);

Ou bien il se dégage à l'état gazeux (acide carbonique à froid; acide acétique à 120 degrés, etc.).

Tel est encore le déplacement de l'ammoniaque gazeuse par la potasse fixe;

Celui des oxydes métalliques insolubles par les alcalis dissous.

Telles sont aussi les formations de sels volatils (chlorhydrate ou carbonate d'ammoniaque), ou insolubles (sulfate de baryte), que l'on peut isoler par double décomposition.

---

[1] *Voir* le premier *Mémoire*, p. 194; le deuxième *Mémoire*, p. 289.

Dans toutes ces circonstances, il semble que l'action chimique soit déterminée par les caractères physiques du produit qui s'élimine (lois de Berthollet), et spécialement par sa cohésion, c'est-à-dire par une propriété indépendante de la force prétendue des acides et des bases.

Cependant, dès l'époque de Berthollet, les avis des savants sont demeurés partagés sur la véritable cause de ces phénomènes. En effet, on conçoit très-bien que la séparation physique de l'un des composants du système, par volatilité ou insolubilité, du moment où elle commence à s'effectuer, dirige la réaction dans un sens donné et l'oblige à se poursuivre jusqu'à l'élimination totale dudit composant; mais le début même de la réaction et la cause qui la détermine demeurent inexpliqués.

Les uns, tels que Gay-Lussac [1], ont supposé qu'il existe dans les liqueurs un véritable *pêle-mêle*, une sorte d'*indifférence de permutation* ou *équipollence chimique* entre les acides et les bases, l'état de combinaison ne devenant déterminé qu'au moment même où la précipitation s'effectue.

Mais il est difficile de concevoir que les acides et les bases puissent coexister, tout en étant séparés au sein d'une même liqueur. S'il en était ainsi d'ailleurs, et c'est là un argument capital, le mélange d'une base dissoute avec un acide dissous ne devrait pas dégager de chaleur : la chaleur se produirait seulement au moment de la constitution du composé salin sous forme solide ou volatile.

D'autres savants, guidés plutôt par un certain sentiment des analogies que par des preuves certaines, ont pensé que les acides forts devaient prendre les bases fortes de préférence, même au sein des dissolutions.

D'autres enfin ont admis, d'après quelques indices de coloration et analogues, que les bases et les acides se par-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 431.

tagent entre eux dans les dissolutions, suivant de certains rapports ignorés : mais on n'a pu jusqu'à présent fournir à l'appui de cette opinion de preuves bien catégoriques.

En résumé, l'état réel de la distribution des acides et des bases dans une dissolution demeure inconnu et mal défini. Tel est le problème que je me suis trouvé conduit à aborder, dans le cours de mes recherches sur la Statique chimique.

Plus d'une tentative a déjà été faite dans cette direction par l'emploi des méthodes thermiques, lesquelles sont très-propres à ce genre de discussion, parce qu'elles permettent de suivre les phénomènes des dissolutions sans en troubler l'état; tandis que l'on redoute toujours une semblable perturbation lorsqu'on recourt à quelque procédé d'élimination. Dès le début, les expérimentateurs, tels que Hess, Andrews, Graham, se sont aperçus que les acides faibles, en général, dégagent moins de chaleur que les acides forts, en s'unissant avec une même base; et qu'un même acide dégage plus de chaleur en se combinant avec une base forte, telle que la potasse, qu'avec une base faible, telle que les oxydes métalliques.

Mais lorsqu'on a voulu pousser plus loin ces premiers aperçus, on a rencontré des difficultés singulières et en apparence insolubles. Par exemple, les acides qui dégagent le plus de chaleur en s'unissant avec un alcali peuvent être déplacés par des acides qui en dégagent moins; c'est ce qui arrive pour les acides sulfureux et hypophosphoreux, comparés aux acides chlorhydrique et azotique, lesquels les déplacent, bien qu'ils dégagent moins de chaleur. L'acide sulfurique lui-même semble être déplacé dans ses dissolutions par les acides chlorhydrique et azotique. M. Thomsen a effectué sur cette dernière réaction toute une série d'expériences fort exactes [1], et il a exprimé ses résultats par

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 90.

une théorie dans laquelle les déplacements réciproques des acides sont expliqués à l'aide d'un coefficient spécial, qu'il appelle *avidité*, coefficient tout à fait indépendant des données thermiques et même de toutes les autres propriétés connues des acides : autrement dit le rapport entre les affinités des deux acides pour une même base serait quelque chose de spécial et d'individuel, qui ne dépendrait nullement des quantités de chaleurs dégagées ; car un acide peut être déplacé par un autre qui dégage moins de chaleur en s'unissant avec la même base dans la dissolution.

Cependant je pense, contrairement à ces opinions, que la considération des quantités de chaleur dégagées suffit pour tout expliquer, et j'exposerai dans le cours des présentes Recherches les preuves expérimentales à l'appui de mon opinion. Tout dépend, à mon avis, de l'action de l'eau, qui ne joue pas le rôle d'une matière inerte, simplement interposée entre les molécules des sels, mais qui intervient chimiquement par sa masse. J'ai constaté, en effet, que l'eau décompose les sels formés par l'union d'un acide faible et d'une base faible, les sels acides, les sels doubles, etc., d'une façon progressive et qui dépend des proportions relatives des divers composants du système. Au contraire, l'eau est à peu près sans action sensible sur les sels neutres formés par la saturation exacte d'un acide fort et d'une base forte. Tous ces faits peuvent être vérifiés à l'aide du thermomètre, et ils conduisent à l'interprétation précise et complète des effets observés.

L'état de combinaison des sels dissous étant ainsi défini, au moins d'une manière comparative, pour chaque sel pris isolément, j'examinerai d'abord ce qui se passe lorsqu'on mélange les solutions de deux sels différents : circonstance dans laquelle le thermomètre fournit les indications les plus précieuses et les plus décisives, surtout quand il s'agit des doubles décompositions où figurent les acides forts et les acides faibles. J'ai été mis sur la voie de ces recherches par

une observation faite dans le cours de mes expériences sur la nitrification, à savoir la réaction du carbonate de potasse dissous sur les sels ammoniacaux dissous, laquelle donne lieu à une absorption de chaleur considérable, plus de 3000 calories par équivalent : phénomène singulier et qui contraste avec l'absence de tout changement thermique notable pendant les mélanges des solutions salines ordinaires.

Dans le présent Mémoire, je m'occuperai principalement des acides faibles et des sels ammoniacaux, ainsi que des doubles décompositions salines, réservant les déplacements réciproques des acides libres dans les sels pour un autre travail.

La première Partie sera consacrée aux sels formés par les acides forts (chlorhydrique, azotique, sulfurique), soit avec les bases fortes, telles que la potasse et la soude, soit avec l'ammoniaque; les résultats obtenus, en même temps qu'ils fourniront une vérification des chiffres donnés jusqu'ici par divers auteurs, me serviront de base pour les comparaisons ultérieures.

La seconde Partie traitera des sels formés par l'action des acides faibles, tels que les acides borique et carbonique, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque.

La troisième Partie est relative aux actions réciproques entre deux sels formés, tous deux par des acides forts, ou l'un par un acide fort et l'autre par un acide faible, ou bien encore tous deux par des acides faibles.

Première Partie. — SELS FORMÉS PAR LES ACIDES FORTS.

1. La chaleur dégagée dans la réaction des bases alcalines sur les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, a été déterminée bien des fois par les observateurs, depuis les travaux de Hess et d'Andrews, qui s'en sont occupés les premiers. Cependant les nombres des divers auteurs offrent des différences assez grandes, comme le montre le tableau

suivant, lequel se rapporte aux dissolutions étendues et aux équivalents ([1]).

SUBSTANCES.	HESS.	ANDREWS 1841.	ANDREWS 1870.	GRAHAM.	FAVRE, SILBERMANN.	FAVRE 1871.	THOMSEN 1870.
Acide sulfurique et potasse.....	16,2	16,3	16,7	16,4	16,1	16,7	15,64
Id. et soude......	16,35	16,5	16,6	//	15,8	16,3	15,69
Id. et ammoniaque	16,3	14,1	14,7	//	14,7	14,9	14,07
Acide chlorhydr. et potasse.....	12,5	14,6	14,9	14,8	15,7	15,5	13,75
Id. et soude.......	12,8	14,9	14,7	//	15,1	14,9	13,74
Id. et ammoniaque	12,8	12,4	13,0	//	13,3	13,2	12,27
Acide azotique et potasse.....	14,8	15,1	14,8	15,1	15,5	15,3	13,77
Id. et soude......	14,9	14,3	14,5	//	15,3	14,6	13,68
Id. et ammoniaque	14,6	12,4	12,7	//	13,7	13,1	12,32

La divergence de ces nombres s'explique pour les anciennes observations, parce que les méthodes calorimé-

([1]) Hess, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV; à la p. 376, on trouve un tableau relatif à l'union des acides concentrés avec les alcalis dilués; les nombres de ce tableau doivent être multipliés par 40 pour être réduits à nos équivalents actuels, l'auteur ayant adopté comme unité l'équivalent de l'acide sulfurique anhydre. Il faut ajouter aux nombres de ce tableau la chaleur dégagée par la dilution des acides, d'après les nombres de Hess (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 88, pour l'acide sulfurique; p. 101, pour l'acide chlorhydrique; même Recueil, 3e série, t. IV, p. 309, pour l'acide azotique, 1840 et 1842).

Andrews, même Recueil, 3e série, t. IV, p. 316; 1842; et t. XIV, p. 68; 1865. Les nombres de l'auteur sont exprimés en degrés; ils doivent être multipliés par un certain coefficient facile à déduire de ses données. Andrews est revenu sur le même sujet : *Chemical Society Journal*, 2e série, t. VIII, p. 432; 1870.

Graham, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 188; 1845; les données de l'auteur sont également exprimées en degrés; mais son Mémoire contient toutes les données nécessaires pour les réduire en calories.

Favre et Silbermann, même Recueil, 3e série, t. XXXVII, p. 494; 1853.

Favre, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXI, p. 772; 1871.

Thomsen, *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 369; 1871.

triques n'étaient pas encore fixées très-nettement : par exemple, M. Hess employait des thermomètres indiquant seulement le dixième de degré; M. Andrews plaçait ses deux liquides dans des vases concentriques, dont l'un flottait au centre de l'autre (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 71), condition qui ne permet guère d'amener les deux liquides à une température identique, comme l'auteur le suppose. Les nombres de MM. Favre et Silbermann ont été obtenus avec un calorimètre à mercure, dont M. Favre a reconnu depuis les imperfections; mais M. Favre regarde comme tout à fait précis les nombres qu'il a mesurés avec son instrument perfectionné. Cependant les nombres de M. Favre et ceux de M. Thomsen, obtenus également vers 1871, offrent des différences non moins grandes et qui s'élèvent à 6 et même à 13 centièmes de leur valeur individuelle. Il semble que nous pouvons prétendre à plus d'exactitude, surtout dans des réactions instantanées et complétement connues, comme la saturation d'un acide par une base dissoute : la discussion des problèmes que je me propose d'aborder exige d'ailleurs cette exactitude; aussi ai-je cru devoir reprendre moi-même toutes les déterminations, à l'aide des appareils que j'ai décrits, afin de m'appuyer uniquement sur des nombres que j'aurais mesurés moi-même, dans des conditions aussi complétement définies que possible.

2. Voici la liste des résultats que j'ai trouvés, en opérant avec des liqueurs qui contenaient exactement : l'une, 1 équivalent d'acide dans 2 litres,

$SO^4H = 49^{gr},0$ dans 2 litres;
$HCl = 36^{gr},5$ »
$AzO^6H = 63^{gr},0$ »

l'autre 1 équivalent de base dans 2 litres,

$KO = 47^{gr},1$ dans 2 litres;
$NaO = 31^{gr},0$ »
$AzH^3 = 17^{gr},0$ »

Ces liqueurs étaient mélangées à volumes égaux (300 centimètres cubes de chacune) avec les précautions décrites, les mesures et les calculs étant effectués comme il a été dit (p. 107). Voici mes résultats, déduits chacun de 6 à 8 déterminations très-concordantes, à des températures voisines de 20 degrés :

SO^4H (1 équiv. = 2lit) + KO (1 équiv. = 2lit)	....		+15,71
SO^4H (») + NaO (»)	....		+15,87
SO^4H (») + AzH^3 (»)		1re série +14,75 2e série +14,32	+14,53
HCl (1 équiv. = 2lit) + KO (1 équiv. = 2lit)	....		+13,59
HCl (») + NaO (»)	....		+13,69
HCl (») + AzH^3 (»)		1re série +12,63 2e série +12,27	+12,45
AzO^6H (1 équiv. = 2lit) + KO (1 équiv. = 2lit)	....		+13,83
AzO^6H (») + NaO (»)	....		+13,72
AzO^6H (») + AzH^3 (»)		1re série 12,53 2e série 12,62	12,57

3. Tels sont les nombres que j'emploierai dans mes raisonnements et dans le calcul de mes autres expériences ; mais auparavant je crois devoir les appuyer par diverses vérifications.

1° Ces nombres offrent une concordance très-grande avec ceux qui ont été déterminés récemment par M. Thomsen, lequel a opéré sur des liqueurs à peu près de même concentration : 1 équivalent d'acide étant dissous dans 100 H^2O^2, tandis que mes liqueurs sont voisines de 110 H^2O^2 [1]. Le tableau suivant montre cette concordance :

	Berthelot [1].	Thomsen [2].
SO^4H + KO.....	15,71	15,64
+ NaO....	15,87	15,69
+ AzH^3....	14,53	14,07

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 68, et t. CXLIII, p. 355.

(2) Ce tableau est extrait de la p. 524, *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, 1871.

	Berthelot.	Thomsen.
HCl + KO.....	13,59	13,75
+ NaO....	13,69	13,74
+ AzH^3...	12,45	12,27
AzO^6H + KO.....	13,83	13,77
+ NaO....	13,72	13,68
+ AzH^3....	12,57	12,32

L'accord est parfait, à un centième près et au delà, pour les six sels de potasse et de soude. Pour les sels d'ammoniaque, les écarts sont un peu plus sensibles, sans être cependant notables ; je pense que ces écarts ne sont pas dus à la différence des mesures calorimétriques, mais à la difficulté de doser exactement l'ammoniaque qui entre réellement en combinaison, à cause de sa volatilité et de la moindre précision des procédés d'analyse applicables à cet alcali.

Quoi qu'il en soit, cette grande concordance entre les résultats de M. Thomsen et les miens subsiste dans une multitude d'expériences ; car les séries de nombres déterminés par le savant danois se sont retrouvées pour la plupart dans mes propres essais, toutes les fois que les réactions étudiées étaient exactement les mêmes. On peut juger par là du degré de précision qu'il est permis d'attendre des méthodes calorimétriques actuelles, lorsqu'elles s'appliquent à des réactions parfaitement connues. Il est clair qu'il ne faudrait pas espérer la même concordance pour des réactions complexes ou mal définies, dans lesquelles la signification chimique des quantités de chaleur mesurées est souvent controversable.

2° Les résultats obtenus par un seul et même observateur peuvent et doivent être vérifiés les uns par les autres, en instituant un système convenable d'expériences comparatives. En effet, les nombres calorimétriques, après avoir été mesurés directement, peuvent être déduits par le calcul d'expériences toutes différentes, susceptibles de fournir

des équations du premier degré, qui déterminent les mêmes nombres d'une manière indirecte. Le nombre des vérifications de ce genre est illimité ; mais je crois utile de citer trois méthodes générales, dont l'application se retrouve continuellement.

4. La première de ces méthodes a été signalée par M. Thomsen, qui s'en est servi pour montrer le peu d'exactitude des nombres de MM. Favre et Silbermann [1] ; elle consiste à faire agir d'abord sur un sel formé par un acide un autre acide; et, réciproquement, à faire agir ensuite sur le sel de cet autre acide le premier acide. La différence des deux effets thermiques est égale à la différence des chaleurs de neutralisation, pourvu que l'on opère en présence de la même quantité d'eau :

$$K_1 - K = N - N_1. \tag{1}$$

C'est ce que j'appellerai le *théorème* (1) relatif à l'*action réciproque des acides sur les sels.*

Pour démontrer ce théorème, il suffit de partir d'un système initial formé par les deux acides et la base séparés, et d'arriver à un système final formé par le mélange des trois liqueurs. Le résultat thermique est identique, quel que soit l'ordre suivi. — D'après les principes généraux de la thermochimie [2], la conclusion est rigoureuse et indépendante des hypothèses que l'on peut faire sur la distribution relative de la base entre les deux acides.

On s'exposerait au contraire à des erreurs considérables, si l'on se bornait à faire agir un seul des acides sur la dissolution du sel de l'autre acide, procédé que plusieurs auteurs ont cru suffisant.

Voici les nombres que j'ai trouvés par cette méthode, en

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 499.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 294.

faisant réagir des liqueurs qui contenaient chacune 1 équivalent d'acide ou de sel dans deux litres [1].

I. — *Sels de potasse.*

			$K_1 - K$	$N - N_1$
SO^4K	$+ AzO^6H$ ...	$-1,78$	1,97	1,88
AzO^6K	$+ SO^4H$....	$+0,19$		
SO^4K	$+ HCl$.......	$-1,92$	2,29	2,12
KCl	$+ SO^4H$.....	$+0,37$		

(1) J'ai négligé, dans ces calculs, l'influence inégale de la dilution. En effet, dans l'évaluation de la valeur $K_1 - K$, les sels SO^4K et AzO^6K sont dissous chacun dans 2 litres de liqueur, tandis qu'ils occupent chacun 4 litres dans l'évaluation de $N - N_1$.

Mais je vais établir qu'il y a compensation à peu près exacte des petites différences qui résultent de cette manière de calculer. Soit, par exemple :

$$SO^4H(1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}}) + KO(1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}}),$$
$$SO^4H(1 \text{ équiv.} = 2^{\text{lit}}) + KO(1 \text{ équiv.} = 2^{\text{lit}}).$$

1° On pourra étendre l'acide avec son volume d'eau

$$SO^4H(1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}}) + \text{eau} = 1^{\text{lit}}, \quad \text{ce qui dégage} \quad \delta = +0,12,$$

et faire de même pour la potasse

$$KO(1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}}) + \text{eau} = 1^{\text{lit}}, \quad \text{ce qui dégage} \quad \delta',$$

puis on fera agir l'acide sur la base, ce qui dégage N.

2° On pourra faire agir l'acide sur la base, sans les soumettre à une nouvelle dilution, ce qui dégage N';

Puis étendre la solution de sulfate de potasse avec son volume d'eau :

$$SO^4K(1 \text{ équiv.} = 2^{\text{lit}}) + \text{eau} = 4^{\text{lit}}; \quad \text{ce qui dégage} \quad \Delta = -0,07.$$

On a évidemment en toute rigueur expérimentale :

$$(a) \qquad \delta + \delta' + N = N' + \Delta.$$

Soit maintenant

$AzO^6H(1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}}) + \text{eau} = 1^{\text{lit}}$	dégage	$\delta_1 = 0,00$,
$KO \quad (1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}}) + \text{eau} = 1^{\text{lit}}$	»	δ',
$AzO^6H(1 \text{ équiv.} = 2^{\text{lit}}) + KO(1 \text{ équiv.} = 2^{\text{lit}})$	»	N_1,
$AzO^6H(1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}}) + KO(1 \text{ équiv.} = 1^{\text{lit}})$	»	N'_1,
$AzO^6K(1 \text{ équiv.} = 2^{\text{lit}}) + \text{eau} = 4^{\text{lit}}$	»	$\Delta_1 = -0,20$.

On a encore

$$(b) \qquad \delta_1 + \delta' + N_1 = N'_1 + \Delta_1;$$

(La fin de cette note est à la page suivante.)

Ces nombres changent un peu avec la concentration, comme on devait s'y attendre ; mais les changements sont faibles : j'établirai tout à l'heure l'ordre de grandeur des variations. En attendant et pour fixer les idées, je me bornerai à dire que dans des expériences directes sur le sulfate de potasse et l'acide chlorhydrique, faites avec des liqueurs deux fois aussi étendues, j'ai trouvé — 1,72 et + 0,31. Pour des liqueurs analogues aux dernières, M. Thomsen a donné — 1,59 et + 0,31, nombres qui diffèrent à peine des précédents.

Voici encore d'autres déterminations :

			$K_1 - K$	$N - N_1$
AzO^6K	$+ HCl$.....	$+ 0,20$	0,26	0,24
KCl	$+ AzO^6H$..	$- 0,06$		

II. — *Sels de soude.*

			$K - K_1$	$N - N_1$
SO^4Na	$+ AzO^6H$..	$- 1,99$	2,19	2,15
AzO^6Na	$+ SO^4H$....	$+ 0,20$		
SO^4Na	$+ HCl$.....	$- 1,83$	2,12	2,18
$NaCl$	$+ SO^4H$....	$+ 0,29$		
AzO^6Na	$+ HCl$.....	$- 0,04$	0,09	0,03
$NaCl$	$+ AzO^6H$..	$+ 0,05$		

On tire de là

$$(c) \qquad N - N_1 = N' - N'_1 + (\Delta - \Delta_1) - (\delta - \delta_1),$$

Or

$$\Delta - \Delta_1 = - 0,07 + 0,20 = + 0,13,$$
$$\delta - \delta_1 = + 0,12 - 0,00 = + 0,12,$$
$$N - N_1 = N' - N'_1 + 0,01.$$

Il faudrait donc ajouter + 0,01 à la valeur 1,88, ce qui est une correction inférieure aux erreurs d'expérience.

De même pour la réaction $SO^4K + HCl$ et la réaction inverse $SO^4H + KCl$,

$$\Delta - \Delta_1 = - 0,07 + 0,07 = 0,00,$$
$$\delta - \delta_1 = + 0,12 - 0,13 = - 0,01,$$
$$N - N_1 = N' - N'_1 + 0,01,$$

correction tout à fait négligeable.

III. *Sels d'ammoniaque.*

			$K - K_1$	$N - N_1$
SO^4Am	$+ AzO^6H$..	$-1,76$	2,06	2,12
AzO^6Am	$+ SO^4H$...	$+0,30$		
SO^4Am	$+ HCl$.....	$-1,66$	2,05	2,00
$AmCl$	$+ SO^4H$....	$+0,39$		
AzO^6Am	$+ HCl$.....	$-0,04$	$+0,07$	$-0,12$
$AmCl$	$+ AzO^6H$..	$+0,03$		

La concordance de ces résultats avec les chiffres obtenus par la mesure directe des chaleurs de neutralisation est très-grande, comme on le voit; elle est conforme aux limites d'erreur que la discussion générale des conditions des expériences m'avait conduit à assigner à mes procédés. En effet, ces limites sont égales à $0^{Cal},04$ pour chaque expérience isolée (*voir* p. 184), par équivalent de sel et pour des liqueurs amenées au même degré de dilution que les précédentes.

5. Voici une nouvelle méthode de vérification que je crois utile de donner, afin de bien fixer les opinions sur la valeur numérique des chiffres que je publie. Elle est inverse de la précédente, c'est-à-dire qu'elle consiste à faire agir un alcali sur le sel formé par un acide uni avec un autre alcali; puis le second alcali sur le sel formé par le premier alcali uni au même acide. La différence des deux phénomènes thermiques est égale à la différence des chaleurs de neutralisation :

$$(2) \qquad K'_1 - K' = N - N.$$

C'est ce que j'appellerai le *théorème* (2) relatif à l'*action réciproque des bases sur les sels*.

Il se démontre comme le précédent.

Voici les nombres que j'ai trouvés :

			$K'_1 - K'$	$N - N_1$
SO^4K	$+ NaO$....	$+0,04$	0,04	0,16
SO^4Na	$+ KO$.....	$+0,08$		
SO^4Am	$+ KO$.....	$+1,34$	1,48	1,18
SO^4K	$+ AzH^3$....	$-0,14$		
SO^4Am	$+ NaO$....	$+1,25$	1,38	1,34
SO^4Na	$+ AzH^3$...	$-0,13$		
$AmCl$	$+ KO$.....	$+1,34$	1,37	1,14
KCl	$+ AzH^3$....	$-0,03$		
$AmCl$	$+ NaO$....	$+1,33$	1,37	1,24
$NaCl$	$+ AzH^3$....	$-0,04$		

On voit que la formation des sels ammoniacaux des acides forts dégage moins de chaleur que celle des sels alcalins correspondants : la différence s'élève à $1^{Cal},300$ environ pour les sels correspondants.

6. Une autre méthode de vérification consiste à faire réagir deux à deux les quatre sels formés par deux bases et deux acides différents.

C'est ce que j'appelle le *théorème* (3), relatif à l'*action réciproque des sels :*

$$(3) \qquad K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1).$$

La différence des deux effets thermiques, $K_1 - K$, est représentée par l'excès que l'on obtient en retranchant la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides, relativement à une base, de la même différence relativement à l'autre base.

On le démontre en prenant pour système initial : les dissolutions des deux bases et des deux acides séparés ;

Et pour système final : les quatre liqueurs mélangées. Le résultat thermique est identique, quel que soit l'ordre suivi. Il faut opérer en présence de la même quantité d'eau.

Ce théorème, que je crois nouveau, me servira dans un grand nombre de circonstances : par exemple, pour contrôler les chaleurs de neutralisation de certains acides faibles et très-peu solubles dans l'eau.

Je vais en tirer de nouvelles vérifications des nombres relatifs à la neutralisation des acides par les bases.

Soit l'action réciproque entre les sels de soude et les sels de potasse :

		$K_1 - K$	$(N - N) - (N' - N'_1)$
$SO^4K + NaCl$...	$+0,02$	$+0,03$	$+0,06$
$SO^4Na + KCl$....	$+0,015$		
$SO^4K + AzO^6Na$.	$+0,14$	$-0,31$	$-0,27$
$SO^4Na + AzO^6K$.	$-0,17$		
$KCl + AzO^6Na$.	$+0,10$	$-0,22$	$-0,13$
$NaCl + AzO^6K$.	$-0,12$		

Soit encore l'action réciproque entre les sels ammoniacaux et les sels de potasse :

		$K_1 - K$	$(N - N_1) - (N' - N'_1)$.
$SO^4Am + AzO^6K$..	$-0,10$	$-0,14$	$1,18 - 1,26 = -0,08$
$SO^4K + AzO^6Am$.	$+0,04$		
$SO^4Am + KCl$.....	$0,00$	$+0,02$	$1,18 - 1,14 = -0,04$
$SO^4K + AmCl$...	$-0,02$		
$KCl + AzO^6Am$.	$+0,11$	$-0,22$	$1,26 - 1,14 = +0,12$
$AmCl + AzO^5K$..	$-0,11$		

Les sels de soude ont donné des résultats semblables, que j'ai déterminés par des mesures, mais que je supprime pour éviter les longueurs.

Ces vérifications, dans lesquelles entrent six valeurs déterminées par expérience, montrent que chacune des valeurs mesurées peut être regardée comme exacte avec une approximation supérieure à 0,025 en moyenne ; ce qui est conforme aux prévisions déduites des limites d'erreur des appareils (p. 184). Je me servirai donc du théorème

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1) \tag{3}$$

pour déterminer l'une des valeurs N, toutes les fois que cette valeur ne pourra pas être obtenue directement avec une exactitude suffisante.

On voit que les chaleurs de neutralisation inscrites dans la page 440 résistent fort bien à l'épreuve de vérifications

multiples; nous les emploierons avec confiance dans les calculs et déductions ultérieures.

7. Le premier point que j'ai cherché à préciser, c'est l'influence des *proportions relatives* des corps mis en présence pendant la formation des sels. Ces corps sont au nombre de quatre, savoir : l'acide, la base, le sel et l'eau.

Soit donc un sel neutre, formé par l'union d'un acide fort avec une base forte, le sel étant dissous dans une quantité d'eau considérable : 1 équivalent dans deux litres de liqueur, par exemple.

8. *Excès de base.* — L'influence d'un excès de base sur les sels neutres des acides forts à fonction simple est nulle ou sensiblement. Par exemple :

$$SO^4K\ (1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}}) + KO\ (1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}})\ \text{dégage} : +0,04.$$

De même pour l'azotate de potasse, pour le chlorure de potassium et pour les trois sels de soude correspondants; je crois inutile de reproduire les chiffres des expériences relatives à ces corps.

Ces faits sont d'ailleurs connus depuis longtemps, et je me suis borné à les vérifier ; mais j'ai cru nécessaire de contrôler plus spécialement les sels ammoniacaux, l'ammoniaque dégageant moins de chaleur que la potasse et la soude : $1^{\text{Cal}},300$ environ de moins, en s'unissant aux mêmes acides; ce qui peut faire soupçonner une combinaison moins complète.

AzH^3, HCl	$(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}})$	$+ AzH^3$	$(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}})$	$+0,008$
AzH^3, SO^4H	»	$+ AzH^3$	»	$-0,020$

Ces nombres, qui ne s'écartent point des limites d'erreur des expériences, montrent que l'état d'un sel ammoniacal neutre, formé par un acide fort, ne paraît pas être modifié notablement dans ses dissolutions par l'influence d'un excès d'ammoniaque; pas plus que l'état des sels neutres correspondants de potasse et de soude dissous

dans l'eau n'est modifié par l'influence d'un excès des alcalis qui ont concouru à les former.

Il en serait autrement si l'acide était un acide à fonction mixte, un acide alcool, par exemple; j'ai développé cette théorie dans un autre Mémoire (p. 319), et je compte en montrer plus amplement les applications à certains acides minéraux. Mais les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique peuvent être regardés comme les types des acides à fonction simple, et ils n'ont aucune tendance à engendrer des combinaisons basiques avec les alcalis proprement dits.

9. *Excès d'acide.* — L'influence d'un excès d'acide est à peu près nulle pour les acides forts monobasiques, tels que les acides chlorhydrique et azotique. Voici des nombres à l'appui de cette proposition :

AzO^6K	(1 éq. = 2^{lit})	+ AzO^6H	(1 éq. = 2^{lit}) :	+ 0,01
AzO^6Na	»	+ AzO^6H	»	+ 0,04
KCl	»	+ HCl	»	− 0,03
NaCl	»	+ HCl	»	− 0,03

Les sels ammoniacaux se comportent de même :

AzO^6Am	(1 éq. = 2^{lit})	+ AzO^6H	(1 éq. = 2^{lit}) :	+ 0,02
AmCl	»	+ HCl	»	+ 0,04

Ces chiffres prouvent que l'état de combinaison des sels neutres ci-dessus n'est pas modifié sensiblement par la présence d'un excès d'acide.

Il en est autrement de l'acide sulfurique, lequel est, comme on sait, un acide bibasique et forme avec les bases fortes deux sulfates : l'un neutre, l'autre acide, tous deux cristallisables. Aussi les sulfates neutres dissous sont-ils affectés d'une manière très-marquée par la présence d'une nouvelle proportion d'acide sulfurique :

SO^4K	(1 éq. = 2^{lit})	+ SO^4H	(1 éq. = 2^{lit})	− 1,02
SO^4Na	»	+ SO^4H	»	− 1,05
SO^4Am	»	+ SO^4H	»	− 0,93

Je n'insiste pas pour le moment sur cet ordre de faits, me proposant d'étudier les acides bibasiques dans un Mémoire spécial.

10. *Proportions relatives de l'eau.* — La chaleur dégagée dans l'action réciproque des acides et des bases très-concentrés est beaucoup plus considérable que lorsque la même réaction a lieu entre les acides et les bases dilués. Par exemple, l'acide sulfurique monohydraté et l'hydrate de potasse solide dégagent $39^{Cal},7$ en s'unissant à équivalents égaux pour former du sulfate de potasse solide; tandis que, si l'on opère avec les mêmes corps préalablement dissous, chacun d'eux occupant, par exemple, 2 litres sous le poids d'un équivalent, leur réaction dégage seulement $15^{Cal},7$, moins de moitié. On sait, en outre, depuis Hess et Andrews, que la chaleur dégagée dans la formation des sulfates alcalins ne change plus guère, à partir du moment où la dilution des deux liqueurs primitives, acide et alcaline, est devenue un peu considérable.

En étudiant de plus près la question, j'ai reconnu que l'influence croissante de la dilution, c'est-à-dire de la proportion d'eau, constitue la principale différence entre les acides forts et les acides faibles. C'est pourquoi il est indispensable de la préciser davantage pour les sels neutres formés par les acides forts. On y parvient aisément par deux méthodes :

1° La première repose sur les mesures directes que l'on peut exécuter en faisant réagir l'acide sur la base, dans des états divers de concentration. On obtient ainsi les valeurs N et N' des chaleurs de neutralisation qui répondent à ces concentrations. Cette méthode est d'une exécution facile; mais elle fournit des résultats incertains à partir du moment où les liqueurs sont un peu diluées, parce que l'influence de la dilution s'y trouve mise en évidence par la différence $N - N'$, entre deux nombres considérables et tels que la quantité cherchée surpasse à peine et dans les

cas les plus favorables la grandeur des erreurs d'expérience.

2° La seconde méthode repose sur la connaissance de la chaleur dégagée, lorsqu'on étend d'eau séparément la dissolution de l'acide (δ), celle de la base (δ') et la dissolution du sel résultant (Δ).

Si l'on représente par N la chaleur dégagée lorsqu'on fait réagir les solutions acide et alcaline primitives; par N′, la chaleur dégagée lorsqu'on fait réagir les mêmes solutions après les avoir étendues d'eau,

On aura, en général,

$$\delta + \delta' + N' = N + \Delta;$$

ou, ce qui est la même chose,

$$N' - N = \Delta - (\delta + \delta'). \tag{4}$$

L'équation (4) représente la *variation de la chaleur de combinaison* avec la dilution.

Telle est la seconde méthode, plus précise que la première, quoiqu'elle soit moins directe, parce qu'on y mesure des quantités dont l'ordre de grandeur est le même que celui de la différence que l'on se propose d'apprécier.

Je vais appliquer cette méthode à calculer l'influence de la dilution sur la formation des principaux sels alcalins, en m'appuyant sur les données suivantes, que j'ai déterminées et que je donne pour fixer les idées sur l'étendue possible des variations, plutôt que comme valeurs absolues; car elles sont trop petites pour que je prétende en répondre rigoureusement.

Sulfate de potasse.

SO^4H ($49^{gr},0 = 1^{lit}$) + son volume d'eau...		$+0^{Cal},12$
SO^4H ($24,5 = 1$)	»	$+0,17$
KO ($47,1 = 1$)	»	$-0,025$
KO ($23,6 = 1$)	»	$-0,00$

		Cal
$SO^4K(87^{gr},1 = 1^{lit})$ + son volume d'eau..		— 0,11
$SO^4K(43,6 = 1)$	»	— 0,07
$SO^4K(21,8 = 1)$	»	— 0,03

Soit $N = 15,71$, chiffre obtenu avec les liqueurs qui renfermaient, l'une un demi-équivalent d'acide, l'autre un demi-équivalent de base par litre. Si l'on avait opéré avec des liqueurs qui fussent toutes deux d'une dilution double (1 équivalent = 4 litres), on aurait obtenu

$$N' = N + \Delta - \delta - \delta' = N - 0,03 - 0,00 - 0,17 = N - 0,20.$$

Avec des liqueurs renfermant, l'une 1 équivalent d'acide, l'autre 1 équivalent de base par litre,

$$N' = N + 0,17.$$

Chlorure de potassium.

$HCl(36,5 = 1^{lit})$ + son volume d'eau...		+ 0,13
$HCl(\frac{1}{2}$ éq. $= 1)$	»	+ 0,05
$KCl(74,6 = 1)$	»	— 0,07
$KCl(\frac{1}{2}$ éq. $= 1)$	»	— 0,01
$KCl(\frac{1}{4}$ éq. $= 1)$	»	— 0,01

Soit $N = 13,59$, chiffre obtenu avec les liqueurs acide et alcaline qui contiennent chacune un demi-équivalent par litre. Pour une dilution double,

$$N' = N - 0,01 + 0,05 = N + 0,04.$$

Azotate de potasse.

$AzO^6K(101^{gr} = 1^{lit})$ + son volume d'eau.		— 0,38
$AzO^6K(\frac{1}{2}$ éq. $= 1)$	»	— 0,16
$AzO^6K(\frac{1}{4}$ éq. $= 1)$	»	— 0,07
$AzO^6H(1$ éq. $= 1)$	»	+ 0,00
$AzO^6H(\frac{1}{2}$ éq. $= 1)$	»	+ 0,00

Soit $N = 13,83$, valeur obtenue avec des liqueurs acide et alcaline qui contiennent chacune un demi-équivalent

par litre. Avec des liqueurs renfermant 1 équivalent d'acide et 1 équivalent de base par litre,

$$N' = N + 0,18.$$

Pour des liqueurs, au contraire, moitié plus diluées :

$$N' = N + \Delta - \delta - \delta' = N - 0,07.$$

La variation se réduit ici *à la chaleur absorbée dans la dilution du sel,*

$$N' - N = \Delta,$$

parce que la dilution de la potasse et de l'acide azotique ne produisent que des effets insignifiants.

Sulfate de soude.

SO^4Na ($\frac{1}{2}$éq., soit $35^{gr},5 = 1^{lit}$) + son volume d'eau.		— 0,07
SO^4Na ($\frac{1}{4}$ équivalent $= 1$)	»	— 0,03
NaO ($\frac{1}{2}$ équivalent $= 1$)	»	— 0,06

Soit $N = 15,87$ pour les liquides renfermant un demi-équivalent d'acide et de base par litre; pour des liqueurs moitié plus diluées :

$$N' = N - 0,03 + 0,06 - 0,17 = N - 0,12.$$

Chlorure de sodium.

$NaCl$ ($\frac{1}{2}$ éq. $= 1^{lit}$) + son volume d'eau...		— 0,02
$NaCl$ ($\frac{1}{4}$ éq. $= 1$)	»	— 0,00

Soit $N = 13,69$ pour la concentration normale; pour des liqueurs moitié plus diluées :

$$N' = N + 0,00 - 0,05 + 0,06 = N + 0,01.$$

Azotate de soude.

AzO^6Na ($\frac{1}{2}$ éq. $= 1^{lit}$) + son volume d'eau..		— 0,11
AzO^6Na ($\frac{1}{4}$ éq. $= 1$)	»	— 0,04

Soit $N = 13,72$ pour des liquides renfermant 1 demi-

équivalent d'acide et de base par litre; pour des liqueurs moitié plus diluées :

$$N' = N - 0,04 - 0,05 + 0,06 = N - 0,03.$$

On voit que la dilution modifie très-peu la chaleur dégagée par la combinaison, lorsque les acides et la base sont dissous déjà dans un litre de liqueur et surtout dans 2 litres de liqueur par équivalent ($110 H^2 O^2$ pour 1 équivalent environ).

On peut conclure de là que l'eau n'exerce pas une action décomposante sensible sur les sels neutres formés par l'union des bases fortes et des acides forts : conclusion qui ressortira tout à l'heure avec plus d'évidence, en raison de l'opposition des réactions thermiques exercées par les acides faibles.

11. *Influence des changements de température sur la formation des sels alcalins.* — Pour achever de définir la réaction des acides sur les bases, il serait nécessaire de savoir ce qui arrive lorsque l'on change la température à laquelle on opère, sans changer la concentration. Le calcul de la chaleur de neutralisation correspondante, N', est facile, d'après la formule générale de la variation de la chaleur de combinaison que j'ai donnée dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. VI, p. 304 :

$$N' = N + U - V;$$

U représente la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer les composants pendant l'intervalle des températures que l'on envisage, et V la quantité de chaleur correspondante pour le composé. U et V peuvent être calculés, si l'on connaît, pendant l'intervalle $T - t$, la chaleur spécifique moyenne de la solution acide, c, celle de la solution alcaline, c', enfin celle de la solution saline, produite par la réunion des précédentes, C. On a en effet

$$(5) \qquad N' - N = (c + c' - C)(T - t),$$

formule qui représente la *variation de la chaleur de neutralisation* avec la température. Dans le cas où le sel dissous éprouverait une décomposition partielle sous l'influence d'une élévation de température, cette formule devrait donner des valeurs numériques notables et qui mesureraient la décomposition elle-même.

J'ai exécuté ces calculs pour divers sels, en m'appuyant sur les déterminations de chaleurs spécifiques des dissolutions salines par M. Thomsen (*Pogg. Ann.*, t. CXLII, p. 367 et 376; 1871). Je trouve ainsi que, pour l'intervalle de 1 degré, à partir de 18 degrés, la chaleur dégagée dans la formation des sels, au moyen des solutions acides et alcalines qui renferment un demi-équivalent par litre, éprouverait les variations suivantes :

Chlorure de potassium	−0,043	sur	13,59
» de sodium	−0,045	»	13,69
Chlorhydrate d'ammoniaque	−0,003	»	12,45
Azotate de potasse	−0,029	sur	13,83
» de soude	−0,036	»	13,72
» d'ammoniaque	+0,003	»	12,57
Sulfate de potasse (concentration double)	−0,017	sur	15,71
» de soude »	−0,025	»	15,87
» d'ammoniaque »	+0,068	»	14,53

Les variations ainsi calculées sont faibles pour un intervalle de 1 degré; mais il n'en est ainsi qu'à cause de la petitesse de cet intervalle. En effet, pour un intervalle de 20 degrés, les variations approcheraient de $1^{Cal},00$, c'est-à-dire d'un quatorzième de la valeur totale, dans la formation des chlorures de potassium et de sodium, de l'azotate de soude et surtout du sulfate d'ammoniaque. Or les variations calculées pour un tel intervalle me paraissent surpasser de beaucoup la réalité; en effet, elles sont notablement plus fortes que les variations observées dans les anciennes expériences de Graham (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 191), lesquelles indi-

quent seulement 1 à 2 centièmes de la valeur totale : soit $0^{Cal},1$ à $0^{Cal},25$ pour un intervalle de $12^{\circ},5$, au lieu de $0^{Cal},5$ à $0^{Cal},6$.

Dans mes propres expériences, j'ai eu occasion de déterminer certaines chaleurs de neutralisation à $+9^{\circ}$ et à $+18^{\circ}$: les différences entre les deux mesures ont été trouvées bien plus petites que celles qui résultent des chiffres ci-dessus, et si faibles même que je n'oserais les garantir.

La formation du sulfate d'ammoniaque en particulier devrait dégager, d'après les calculs ci-dessus, d'autant plus de chaleur que l'on opère à une température plus élevée : résultat contradictoire avec la diminution de stabilité que les sels ammoniacaux éprouvent sous l'influence de l'échauffement.

Aussi je pense qu'un tel résultat n'a rien de réel, et qu'il est la conséquence des petites erreurs commises dans la détermination des chaleurs spécifiques : en effet, trois nombres expérimentaux proportionnels à 1868, 1797 et 3597 concourent au calcul de la différence 68, laquelle représente la cinquantième partie du plus considérable, la vingt-cinquième partie des deux autres; il suffirait donc d'admettre une erreur d'un centième sur chacune des trois chaleurs spécifiques correspondantes pour faire disparaître l'anomalie. En un mot, j'attribue la variation indiquée par le calcul aux erreurs commises par M. Thomsen, erreurs excusables d'ailleurs dans des déterminations aussi difficiles.

En résumé, la variation avec la température des chaleurs de neutralisation relatives aux sels alcalins est très-faible et ne peut pas être calculée avec certitude, d'après les chaleurs spécifiques actuellement connues.

12. *Chaleur de formation des sels ammoniacaux, en présence de diverses quantités d'eau.* — Il convient d'indiquer maintenant l'étendue des variations que la dilution

produit dans la quantité de chaleur dégagée par la combinaison de l'ammoniaque avec les acides forts.

Sulfate d'ammoniaque.

SO^4Am ($\frac{1}{2}$ éq. = 1 lit) + son volume d'eau..		+ 0,02
SO^4Am ($\frac{1}{4}$ éq. = 1)	»	+ 0,00
AzH^3 (1 éq. = 1)	»	+ 0,00
AzH^3 ($\frac{1}{2}$ eq. = 1)	»	+ 0,00

Soit N = 14,53 pour les liqueurs qui renferment un demi-équivalent d'acide et un demi-équivalent d'ammoniaque au litre.

Pour des liqueurs deux fois aussi plus diluées, $N' = N - 0,17$.

Pour les liqueurs renfermant 1 équivalent de base et d'acide,

$$N' = N + 0,10.$$

La variation se réduit ici *à peu près à la chaleur dégagée par la dilution de l'acide,*

$$N' - N \doteq + \delta,$$

parce que la dilution de la base et celle du sel produisent des effets insignifiants.

Chlorhydrate d'ammoniaque.

AmCl ($\frac{1}{2}$ éq. = 1 lit) + son volume d'eau..		+ 0,015
AmCl ($\frac{1}{4}$ éq. = 1)	»	+ 0,00

Soit N = 12,45 pour les liqueurs qui renferment séparément un demi-équivalent d'acide et un demi-équivalent de base par litre; pour des liqueurs deux fois aussi diluées, $N' = N - 0,05$.

Pour des liqueurs qui renferment séparément 1 équivalent de base et 1 équivalent d'acide,

$$N' = N + 0,12.$$

Même observation finale que pour le sulfate.

Azotate d'ammoniaque.

AzO^6Am ($\frac{1}{2}$ éq. $=$ 1^{lit}) + son volume d'eau..	$-$ 0,10
AzO^6Am ($\frac{1}{4}$ éq. $=$ 1) »	$-$ 0,04

Soit $N = 12,57$ pour les liqueurs à un demi-équivalent d'acide et de base séparés; pour des liqueurs deux fois aussi diluées, $N' = N - 0,04$.

Pour des liqueurs renfermant 1 équivalent de base et 1 équivalent d'acide,

$$N' = N - 0,10.$$

La variation se réduit ici à peu près *à la dilution du sel,*

$$N' - N = \Delta,$$

contrairement à ce qui arrive pour le chlorhydrate et le sulfate.

Il résulte de ces faits que la dilution, à partir d'un terme convenable, ne change guère la chaleur dégagée dans la formation des sels ammoniacaux neutres formés par les acides forts : sulfate, chlorhydrate, azotate; pas plus qu'elle ne change la chaleur dégagée dans la formation des sels analogues de potasse et de soude. On peut en conclure que ces divers sels ne sont pas décomposés par l'eau à la température ordinaire d'une manière notable.

13. Cependant il ne faudrait pas étendre trop loin cette conclusion. Si la décomposition des sels ammoniacaux formés par les acides forts n'est pas sensible au thermomètre, c'est en raison de sa petitesse; car elle existe réellement et on peut la manifester par d'autres épreuves. On sait en effet que les dissolutions du sulfate, de l'azotate et du chlorhydrate d'ammoniaque offrent une légère réaction acide, indice d'une décomposition commencée sous l'influence de l'eau; mais elle ne surpasse pas un à deux dix-millièmes du poids du sel. — Elle peut être rendue plus

manifeste par la distillation. L'azotate d'ammoniaque, spécialement, passe avec l'eau en proportion sensible lorsqu'on distille ses dissolutions concentrées, phénomène qu'on peut expliquer à la rigueur par la volatilité intégrale du sel intact, mais qui me semble plutôt dû à sa décomposition partielle en acide et base ; ceux-ci étant tous deux volatils distillent avec l'eau, pour se recombiner dès qu'ils se trouvent en présence et en dehors de l'action exercée par l'excès d'azotate neutre, au contact duquel avait eu lieu ce commencement de séparation entre l'ammoniaque et l'acide. Le phénomène est mis en évidence d'une manière plus nette lorsqu'on évapore les dissolutions étendues des sels ammoniacaux, parce que l'ammoniaque passe à la distillation de préférence à l'acide, retenu par l'eau à l'état de combinaison peu volatile. En opérant sur 10 grammes de sel dissous dans 250 centimètres cubes d'eau, et en recueillant l'eau qui distille jusqu'à réduction à moitié, les essais alcalimétriques de la liqueur distillée, qui est alcaline, et de la portion fixe, qui est acide, permettent de mesurer la décomposition ; en même temps, les deux essais se contrôlent l'un l'autre, dans la limite d'erreur que comportent des mesures aussi délicates. J'ai trouvé que la décomposition s'élève, dans ces circonstances :

Pour le chlorhydrate, à....... 1 millième,
Pour l'azotate, à............ 2 millièmes environ,
Pour le sulfate, à............ 5 millièmes.

Elle est bien plus notable pour le benzoate et pour les sels organiques analogues, comme je l'ai vérifié (*voir* aussi ce *Recueil*, p. 345).

A la vérité, ces chiffres s'appliquent à une température de 100 degrés ; mais la réaction acide des sels ammoniacaux ne permet guère de douter que la décomposition n'ait déjà lieu à la température ordinaire. On peut même

en observer quelques indices en faisant barboter un courant d'air prolongé à travers la dissolution de ces sels, leur réaction acide augmentant d'une façon très-appréciable, tandis que l'ammoniaque déplacée va troubler légèrement un réactif approprié, celui de Nessler par exemple.

14. En résumé, à la température ordinaire, les sulfates, chlorures, azotates de potasse et de soude offrent les caractères de sels complétement combinés et stables dans leurs dissolutions étendues. En effet, la chaleur dégagée pendant la combinaison de l'acide avec la base n'est pas modifiée d'une manière sensible, soit par l'addition d'un excès d'eau, soit par l'addition d'un excès d'alcali, soit enfin, dans le cas des acides monobasiques, par l'addition d'un excès d'acide. Les sels ammoniacaux formés par les mêmes acides offrent des caractères thermiques semblables ; mais on peut y manifester, par d'autres épreuves, quelques indices d'une décomposition commençante sous l'influence de l'eau.

Les acides forts sont donc caractérisés par la stabilité de leurs sels alcalins en présence de l'eau. J'ai tenu à établir ces propriétés fondamentales d'une façon rigoureuse, afin de caractériser les acides faibles par opposition.

Deuxième Partie. — SELS FORMÉS ENTRE LES ACIDES FAIBLES ET LES BASES, L'AMMONIAQUE SPÉCIALEMENT.

1. D'après mes expériences, les acides faibles peuvent être définis par la variation des quantités de chaleur dégagées lorsque ces acides s'unissent avec les bases en présence de quantités d'eau différentes. Tantôt cette variation a lieu, quelle que soit la base ; tantôt, au contraire, elle n'est pas sensible avec les bases très-fortes, telles que la potasse et la soude ; tandis qu'elle se manifeste avec l'ammoniaque. Je montrerai que ce dernier cas est très-intéressant pour l'étude des doubles décompositions opérées dans les systèmes liquides, c'est-à-dire pour l'étude de l'état réel de

combinaison qui se produit lorsqu'on mélange les dissolutions salines.

2. *Méthodes*. Dans le but de déterminer la variation de la chaleur de combinaison des acides faibles avec les bases, j'ai employé plusieurs méthodes :

1° L'une consiste à opérer la neutralisation de l'acide par la base, en changeant les proportions relatives des trois composants : acide, base, eau ; c'est le procédé le plus direct.

2° Une autre méthode consiste à étendre d'eau la dissolution qui renferme l'acide et la base, employés dans des rapports définis, et à mesurer la chaleur dégagée ou absorbée dans l'acte de la dilution. On a vu plus haut (p. 451) que la chaleur de combinaison dans ces nouvelles conditions se déduit de la chaleur observée avec des liqueurs plus concentrées, par la formule

$$N' - N = \Delta - \delta - \delta', \tag{4}$$

Δ étant la chaleur de dilution du sel ; δ et δ' celles de l'acide et de la base correspondants. Or δ et δ' sont négligeables pour les solutions étendues de potasse, de soude et d'ammoniaque, comme je l'ai établi précédemment (p. 451, 453, 457) ; je montrerai qu'il en est de même pour les solutions étendues des acides faibles employés dans mes essais. En définitive, dans ces conditions, *la chaleur de dilution du sel représente la variation de la chaleur de combinaison :*

$$\Delta = N' - N.$$

Cette conclusion n'est légitime que dans les conditions qui viennent d'être définies, c'est-à-dire, je le répète, dans les cas où δ et δ' sont négligeables.

3° Enfin une troisième méthode, applicable à tout acide qui forme avec une même base deux composés salins définis, ou davantage, consiste à mélanger la dissolution de deux sels du même acide formés par des bases différentes ;

ou bien encore à mélanger deux sels d'une même base, formés par des acides différents. Ces mélanges ne donnent lieu à aucun effet thermique marqué avec les sels formés par les acides forts ; tandis qu'ils donnent lieu à des effets notables avec les sels formés par les acides faibles. Je vais établir d'abord cette dernière proposition pour les acides forts.

I. Sels formés par un même acide fort, la base étant différente :

		Cal
AzO^6K (1 éq. = 1^{lit})	+ AzO^6Am	− 0,02
AzO^6Na	+ AzO^6Am	− 0,03
AzO^6K	+ AzO^6Na	+ 0,01
SO^4K (1 éq. = 2^{lit})	+ SO^4Am (1 éq. = 2^{lit}).	+ 0,00
SO^4Na	+ SO^4Am	− 0,02
SO^4K	+ SO^4Na	+ 0,00
KCl (1 éq. = 2^{lit})	+ AmCl (1 éq. = 2^{lit}).	− 0,04
NaCl	+ AmCl	négligeable
KCl	+ NaCl	+ 0,00

II. Sels formés par une même base, les acides forts étant différents (mêmes dilutions) :

		Cal
AzO^6K	+ KCl	− 0,02
AzO^6K	+ SO^4K	− 0,01
KCl	+ SO^4K	+ 0,01
AzO^6Na	+ NaCl	+ 0,01
AzO^6Na	+ SO^4Na	− 0,01
NaCl	+ SO^4Na	− 0,02
AzO^6Am	+ AmCl	− 0,02
AzO^6Am	+ SO^4Am	− 0,06
AmCl	+ SO^4Am	+ 0,00

Aucun de ces nombres ne surpasse les erreurs d'expériences, ce qui est conforme aux observations des expérimentateurs qui m'ont précédé. Cependant il est digne de remarque qu'ils sont tous moindres que la somme des effets observés sur chacun des sels isolés (*voir* p. 451 à 458), remarque déjà faite par M. Marignac.

On obtient au contraire des effets très-caractéristiques lorsqu'on mélange deux sels formés par des bases différentes unies avec un même acide faible, spécialement l'une de ces bases étant l'ammoniaque. Ces effets, qui seront développés tout à l'heure avec un grand détail, constituent l'une des parties les plus nouvelles de mon travail. Ils sont dus à l'inégale stabilité des deux sels mélangés, c'est-à-dire à leur état inégal de décomposition en présence de l'eau.

Les trois méthodes qui viennent d'être définies seront employées concurremment pour étudier l'état réel de combinaison de l'acide borique et de l'acide carbonique avec les alcalis fixes et l'ammoniaque, en présence de l'eau.

I. — *Acide borique.*

1. *Borates de soude.* — J'ai déterminé la chaleur dégagée pendant l'union de l'acide borique avec la soude :

$$
\begin{array}{lll}
BO^6\,[1\text{ éq. }(^1) = 4^{\text{lit}}] + NaO\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}})\text{ dégage} & +\overset{\text{Cal}}{11,56} & \multirow{2}{*}{\Big\}\ 19,82} \\
\quad » \qquad + 2^e\text{ éq. }NaO \ldots\ldots\ldots\ldots & + \ 8,26 & \\
\quad » \qquad + 3^e\text{ éq. }NaO \ldots\ldots\ldots\ldots & - \ 0,17. &
\end{array}
$$

Ces nombres (²) prouvent d'abord que la chaleur de neutralisation de l'acide borique par la soude est inférieure à celle des acides forts, lesquels dégagent $13^{Cal},7$ à $15^{Cal},7$ pour chaque équivalent de soude saturé : soit 27,4 à 31,4 pour 2 équivalents.

Ils montrent aussi que la chaleur dégagée par les premières portions d'alcali, en présence d'un excès d'acide borique, est plus grande que la chaleur dégagée par les dernières portions. Une telle différence distingue l'acide borique des acides monobasiques énergiques, tels que les acides chlorhydrique et azotique ; mais elle est commune à la fois à certains acides faibles et aux acides polybasiques.

---

[1] Ou 70 grammes d'acide anhydre.

[2] M. Thomsen a déterminé les mêmes quantités pour la soude :

$$BO^6 + NaO = 11,1;\quad BO^6 = 2NaO = 20,0;\quad BO^6 + 3NaO = 20,4.$$

Dans le cas de l'acide borique, j'attribue la diminution de la chaleur de combinaison à une décomposition partielle du borate bisodique par l'eau, en soude libre (ou sel basique) et borate monosodique. En raison de cette décomposition, le 2e équivalent de soude est saturé moins complétement que le premier par l'acide borique.

Le 3e équivalent de soude exerce peu d'influence, sans doute parce que l'action de l'alcali, qui tendrait à compléter la saturation, se trouve compensée par l'influence inverse de l'eau dans laquelle il est dissous.

2. L'influence décomposante de l'eau sur les borates alcalins est mise en évidence par les expériences suivantes :

1° *Borate monosodique.*

BO^6 (1 éq. = 4^{lit}) + NaO (1 équiv. = 4^{lit}) dégage. . . + 11,13
BO^6, NaO (1 éq. = 4^{lit}) + son volume d'eau absorbe. . — 0,56
+ 5 volumes d'eau absorbe. . — 0,78

D'ailleurs

NaO (1 équiv. = 2^{lit}) + 1 à 3 volumes d'eau absorbe. . . . . — 0,06 à — 0,08
BO^6 (1 équiv. = 2^{lit}) + 3 volumes d'eau, ne produit qu'une variation thermique très-petite et très-incertaine.

En négligeant cette variation douteuse, on en conclut que :

BO^6 + NaO en présence de [1]	220 H^2O^2	dégage	11,75
»	330 H^2O^2	»	11,56
»	440 H^2O^2	»	11,13
»	1320 H^2O^2	»	10,91

(1) Ces nombres d'équivalents d'eau ne sont pas tout à fait identiques à ceux des expériences, mais si voisins que la différence thermique n'est pas sensible à l'observation. On les a préférés pour la facilité des calculs.

On suppose en outre l'eau distribuée entre l'acide et la base en proportion quelconque avant leur mélange, avec cette condition unique que chacun des deux corps soit dissous complétement et forme une liqueur qui ne dégage ou n'absorbe plus de chaleur sensible par la dilution.

Il y a donc décomposition progressive du borate monosodique par l'eau en acide libre (ou sel acide) et alcali libre. En effet la chaleur de formation de ce sel varie d'un douzième environ par la dilution, sans que cette variation s'explique par la dilution des composants séparés (p. 461).

2° *Borates bi et trisodiques.* — L'action de l'eau est plus marquée sur les borates bi et trisodique :

Le borate bisodique (liqueur ci-dessus) étendu avec 5 vol. d'eau absorbe........................	— 1,45
Le borate trisodique (liqueur ci-dessus) étendu avec 5 vol. d'eau absorbe........................	— 1,66

Ces faits expliquent certains phénomènes singuliers que l'on observe lorsque l'on précipite un sel métallique par le borate de soude, tels que la formation de sels basiques, dont la composition change avec les proportions relatives des sels et de l'eau mis en présence. On sait que l'on peut même, en opérant avec des liqueurs extrêmement étendues, précipiter certains oxydes, tels que celui d'argent; résultat qui s'explique par la présence d'une certaine proportion d'alcali libre au sein des dissolutions étendues des borates. L'influence du borax sur la fermentation, découverte par M. Dumas (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1872), est due peut-être à la même circonstance.

Il y a là toute une variété de conséquences, faciles à prévoir par la théorie, comme à vérifier par l'expérience.

3. *Borates d'ammoniaque.* — Voici les résultats que j'ai obtenus :

BO^6 (Acide cristallisé; 1 équiv., c'est-à-dire 70 grammes d'acide anhydre, dans 4 litres de liqueur) :

	Cal.	
+ AzH^3 (1 équiv. = 2^{lit}) dégage .	+ 8,93	11,55
+ 2e équivalent AzH^3	+ 2,62	
+ 3e équivalent AzH^3	+ 1,05	
	+ 12,62	

La combinaison est donc progressive, elle ne s'arrête point aux proportions qui répondent à la formation d'un sel défini, monobasique ou bibasique.

Enfin la chaleur dégagée ne varie proportionnellement ni au poids de l'acide, ni au poids de l'alcali; mais elle croît avec la quantité d'ammoniaque jusqu'à 3 équivalents et sans doute au delà.

Ce sont là des caractères tout différents de ceux qui appartiennent à la formation des sels ammoniacaux formés par les acides forts; mais ils sont analogues à ceux que nous avons observés pour le phénate d'ammoniaque et les alcoolates alcalins (pages 310, 297, 299).

4. De tels phénomènes sont dus à l'action décomposante de l'eau, progressivement accrue avec la proportion de ce liquide. C'est ce que montrent les expériences suivantes :

BO^6 (1 éq. $= 4^{lit}$) + AzH^3 (1 équiv. $= 4^{lit}$) dégage $+ 8{,}44^{Cal}$,

chiffre qui répond à une liqueur $1\frac{1}{2}$ fois aussi diluée que la précédente. D'autre part :

BO^6AmO (1 équiv. $= 4^{lit}$) + 1 volume d'eau absorbe $-1{,}00$
BO^6AmO (1 équiv. $= 4^{lit}$) + 5 » $-2{,}17$

D'où l'on conclut que :

			Cal.
$BO^6 + AzH^3$ en présence de	220 H^2O^2 (¹)	environ dégage	$+9{,}44$
»	330 H^2O^2	»	$+8{,}93$
»	440 H^2O^2	»	$+8{,}44$
»	1320 H^2O^2	»	$+7{,}27$

La chaleur dégagée diminue d'un huitième environ, lorsque la quantité d'eau devient six fois aussi considérable, et ce n'est pas évidemment le terme de la diminution; mais une dilution plus grande ne se prête plus à des mesures

(¹) Mêmes remarques que pour le borate de soude (p. 464).

exactes. Cette diminution représente une décomposition progressive du borate d'ammoniaque; car elle ne s'explique point par la dilution des composants, laquelle produit seulement des effets thermiques négligeables.

5. Le tableau suivant permet de comparer la formation des borates de soude et d'ammoniaque, en présence de quantités croissantes :

	$BO^6 + NaO$.	$BO^6 + AzH^3$.	Différence.
220 H^2O^2......	11,75	9,44	2,31
330 H^2O^2......	11,56	8,93	2,63
440 H^2O^2......	11,13	8,44	2,69
1320 H^2O^2......	10,91	7,27	3,64

Ce tableau montre d'abord que la chaleur dégagée dans la réaction de 1 équivalent d'acide borique sur 1 équivalent de soude est inférieure à la chaleur dégagée dans la réaction des acides forts sur le même alcali (13,7 à 15,8). Il en est de même pour la chaleur de neutralisation de l'acide borique par l'ammoniaque (9,4 à 7,3), comparée à celle des acides forts (12,4 à 14,5).

Ce n'est pas tout : la différence entre la chaleur de neutralisation des acides forts par la soude et par l'ammoniaque respectivement est voisine de 1,30 (*voir* p. 440 et 446); elle est en outre à peu près constante pour les divers acides forts et pour ainsi dire indépendante de la proportion d'eau; tandis que cette même différence s'élève à 2,25 et même à 3,64 pour l'acide borique; en outre elle va croissant avec la portion de l'eau.

Ces faits indiquent de nouveau une décomposition progressivement croissante du borate monobasique d'ammoniaque par l'eau. Ils montrent enfin que la décomposition du borate d'ammoniaque par l'eau est à la fois plus profonde et plus rapide que celle du borate de soude.

L'écart est plus grand encore lorsqu'on compare la formation du borate bisodique à celle du borate biammo-

niacal, en présence de l'eau. En effet la différence des chaleurs dégagées

$$19,82 - 11,55 = 8,27 : 2 = 4,13$$

représente la substitution de NaO à AzH^3; ce chiffre l'emporte de beaucoup sur 1,30, qui répond aux acides forts, et sur 2,69 qui répond aux borates monobasiques, en présence de la même quantité d'eau ($440H^2O^2$).

6. Comme contre-épreuve, je me suis assuré que le borate de soude et le borate d'ammoniaque semblent exercer l'un sur l'autre une action réciproque, caractère qui convient à des sels en partie décomposés par l'eau. En effet,

BO^6NaO (1 éq. $= 4^{lit}$) + BO^6AmO (1 éq. $= 4^{lit}$) absorbent $-0,28$;

tandis que le mélange de l'un ou de l'autre de ces sels avec son volume d'eau pure absorbe beaucoup plus :

Pour le borate de soude..........	$-0,56$
Pour le borate d'ammoniaque......	$-1,00$

La différence entre ces nombres et $-0,28$ paraît, je le répète, indiquer une certaine action réciproque entre les deux sels, contrairement à ce qui arrive pour le simple mélange des sels neutres et stables formés par deux bases unies avec le même acide fort (p. 462).

7. On voit par ces observations que l'étude thermique de la formation des sels ammoniacaux, en présence de proportions diverses d'acide, de base et d'eau, est très-propre à caractériser l'acide borique, et plus généralement les acides faibles.

Nous allons poursuivre cette étude des sels alcalins et ammoniacaux sur les sels formés par l'acide carbonique.

II. — *Acide carbonique.*

1. *Carbonates de potasse et de soude.*

J'ai déterminé par trois méthodes différentes la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide carbonique sur les alcalis.

1° La première consiste à faire agir directement l'acide carbonique dissous sur la base dissoute.

2° La seconde consiste à faire agir sur un carbonate dissous un acide fort et réciproquement (*voir* p. 442).

3° La troisième méthode consiste à faire agir sur un carbonate dissous le sel formé par une autre base unie à un acide fort et réciproquement (*voir* p. 446).

Dans tous les cas, j'ai opéré en présence d'une quantité d'eau telle que la totalité de l'acide carbonique demeurât en dissolution; cette manière de procéder est plus exacte que celle qui consiste à opérer avec l'acide gazeux, lequel est difficile à doser exactement dans ce genre d'essais.

Le procédé qui consiste à faire dégager l'acide carbonique sous forme gazeuse, en décomposant un carbonate par un acide fort, est également peu correct, parce qu'on connaît mal le poids de l'eau entraînée sous forme de vapeur par le gaz, et surtout parce qu'une portion de l'acide carbonique, très-difficile à apprécier exactement, demeure à l'état de dissolution. Il convient donc d'éviter toute effervescence, bien que cette marche donne lieu à des différences thermiques plus faibles pour l'acide carbonique que pour les autres acides, à cause de la grande dilution des liqueurs. C'est dans ce genre d'expériences que j'ai dû principalement recourir aux calorimètres de platine de grandes dimensions, jaugeant l'un un litre, l'autre deux litres un quart (p. 111).

J'ajouterai enfin que la proportion d'acide carbonique a été appréciée soit par la pesée directe des carbonates

alcalins anhydres, opération qui comporte une grande exactitude [1]; soit par la pesée du carbonate de chaux fourni par un volume connu des dissolutions d'acide carbonique mises en expérience.

1° Action directe de l'acide sur la base.

1. J'ai employé diverses solutions d'acide carbonique, dont la richesse a varié entre $1^{gr},820$ et $1^{gr},250$ par litre. La dilution de semblables liqueurs ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable, comme je m'en suis assuré.

Je les ai fait agir d'abord sur des solutions de potasse et de soude, telles que 1 équivalent de base occupait 2 litres de liqueur; la dissolution de l'acide et celle de la base étaient d'ailleurs employées sous des volumes strictement équivalents. Enfin j'ai opéré successivement sur 1 équivalent d'acide et sur 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base. Voici les nombres observés [2] :

CO^2 dissous	$+$ KO...	(1 équiv. $=$ 2^{lit})	$+$ 10,10
2 CO^2 »	$+$ KO..	»	$+$ 11,00
CO^2 »	$+$ NaO..	»	$+$ 10,25
2 CO^2 »	$+$ NaO..	»	$+$ 11,10

2. J'ai trouvé encore que la dissolution de CO^2 (22 grammes) dans l'eau dégage........ .... $+$ 2,80

---

(1) J'ai préparé les carbonates de potasse et de soude purs et anhydres, en chauffant au rouge sombre dans un creuset d'argent les bicarbonates purs de ces mêmes bases; ce procédé fournit les carbonates neutres dans un très-grand état de pureté.

On les pèse dans des flacons à l'émeri, que l'on reporte sur la balance, après en avoir extrait dans un temps très-court, tel qu'une seconde, la portion que l'on se propose de dissoudre, et que l'on projette directement dans le calorimètre.

(2) M. Thomsen a trouvé de son côté

CO^2 $+$ NaO...............	$+$ 10,09
2 CO^2 $+$ NaO..............	$+$ 11,02
CO^2 $+$ Aq (dissolution)...	$+$ 2,94

chiffre qu'il conviendrait d'ajouter aux précédents, si l'on opérait les réactions au moyen de l'acide gazeux.

3. Un excès d'acide carbonique dissous demeure sans influence thermique appréciable sur un bicarbonate dissous.

4. L'influence d'un excès d'alcali libre sur les carbonates neutres, pris au degré de dilution précédent, est également négligeable; mais elle ne l'est pas absolument dans des liqueurs concentrées, quoiqu'elle demeure toujours très-faible.

5. De même, j'ai trouvé que le carbonate de potasse dissous n'éprouve aucune réaction notable de la part de l'ammoniaque

$$CO^3K\,(1 \text{ équiv.} = 2^{lit}) + AzH^3\,(1 \text{ équiv.} = 2^{lit}) : +0{,}02,$$

résultat qui contraste avec la réaction thermique de l'ammoniaque sur les carbonates d'ammoniaque (*voir* plus loin, p. 482.

6. L'influence variable de l'eau, c'est-à-dire de la dilution, sur la formation des carbonates neutres de potasse et de soude est peu sensible et difficile à apprécier. Avec des liqueurs aussi étendues que les précédentes, elle ne donne pas lieu à des effets thermiques appréciables.

Pour des liqueurs plus concentrées, il en est encore de même avec les bicarbonates, sels peu solubles, que je n'ai pas réussi à employer dans une proportion plus forte que celle de 1 équivalent dissous dans 4 litres de liqueur : leur dilution n'a donné lieu à aucun effet thermique mesurable.

Avec les carbonates neutres dissous, dans la proportion de 1 équivalent pour 2 litres, la dilution produit des effets à peine plus sensibles :

CO^3K	$(1 \text{ équiv.} = 2^{lit})$	+ son volume d'eau.	$-0{,}10$
CO^3Na	»	+ 5 volumes d'eau. .	$-0{,}09$

résultats dont je garantis la petitesse, plutôt que la valeur

absolue; car, dans les conditions spéciales où j'ai pris ces mesures, la valeur du dernier nombre, en particulier, était de l'ordre des erreurs d'expérience.

7. D'après ces résultats, on voit que les carbonates neutres de potasse et de soude et les bicarbonates des mêmes bases se comportent comme des sels assez stables à l'égard de l'eau : celle-ci ne les décompose pas d'une manière sensible au thermomètre. Aussi lesdits carbonates dissous peuvent-ils être mêlés soit avec d'autres sels alcalins neutres et stables, soit entre eux, sans donner lieu à un phénomène thermique notable. Je citerai seulement l'expérience suivante, comme se rapportant à l'union de l'acide carbonique avec deux bases différentes :

$$CO^3Na\,(1\ \text{équiv.} = 2^{\text{lit}}) + CO^3K\,(1\ \text{équiv.} = 2^{\text{lit}}) : +0{,}04.$$

Les dissolutions des bicarbonates de potasse et de soude se comportent de la même manière. En effet, je me suis assuré que leurs solutions peuvent être mélangées soit entre elles, soit avec celles des sels alcalins neutres et stables, soit même avec celles des carbonates neutres de potasse ou de soude, sans variation notable de température. Je citerai seulement l'expérience suivante, comme caractéristique :

$$C^2O^4, KO, HO\,(1\ \text{équiv.} = 4^{\text{lit}}) + CO^3Na\,(1\ \text{équiv.} = 4^{\text{lit}})\ +0{,}00.$$

2° Décomposition par les acides forts des carbonates dissous.

1. Soient les carbonates mis en présence d'un acide fort, l'eau étant en proportion suffisante pour que le gaz carbonique demeure entièrement dissous. Dans tous les cas que je vais citer, il y a déplacement total ou sensiblement de l'acide carbonique, comme on pouvait le prévoir. J'ai trouvé en effet :

1° *Acide azotique et carbonates :*

$$CO^3Na\,(1\ \text{équiv.} = 13^{\text{lit}}) + AzO^6H\,(1\ \text{équiv.} = 2^{\text{lit}}) \ldots\ +3{,}41.$$

L'action réciproque de l'acide carbonique sur l'azotate de soude a fourni un résultat thermique négligeable, pour cet état de dilution ; d'où il résulte que le chiffre $+3,41$ représente la différence des chaleurs de neutralisation de la soude par les acides azotique et carbonique dilués. Or le calcul, fondé sur la détermination directe de ces deux quantités (p. 440 et 470), donne

$$N - N_1 = 13,72 - 10,25 = +3,47.$$

L'acide azotique déplace donc entièrement l'acide carbonique, sans donner lieu à un bicarbonate, dans les dissolutions.

2° *Acide acétique et carbonates :*

CO^3Na (1 équiv. $= 18^{lit}$) $+$ $C^4H^4O^4$ (1 équiv. $= 2^{lit}$)... $+3,14$.

L'action réciproque a été trouvée négligeable.

Or le calcul donne

$$N - N_1 = 13,3 - 10,2 = +3,1.$$

Il y a donc déplacement total ou à peu près, sans formation appréciable de bicarbonate.

3° *Acide sulfurique et carbonates :*

CO^3Na (1 équiv. $= 18^{lit}$) $+$ SO^4H (1 équiv. $= 2^{lit}$)... $+5,52$.

L'action réciproque a été trouvée négligeable.

Or le calcul donne

$$N - N_1 = 15,87 - 10,25 = +5,62.$$

Ces résultats prouvent que l'acide carbonique est complétement déplacé par les acides forts dans les dissolutions salines, aussi bien que dans les sels anhydres. Ils confirment en même temps l'exactitude des valeurs trouvées directement pour la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide carbonique sur la potasse et sur la soude.

2. *Carbonates d'ammoniaque.*

1° Action directe de l'acide sur la base (première méthode).

J'ai trouvé directement

$$(CO^2 + Aq) + (AzH^3 + Aq) \ldots\ldots + 5,35.$$

Cette valeur se rapporte à une solution carbonique renfermant $1^{gr},250$ par litre, 1 équivalent du sel formé étant dissous dans 20 litres.

J'ai cru devoir contrôler ce chiffre par d'autres méthodes, parce qu'il a été obtenu avec des liqueurs étendues et difficiles à maintenir dans un état défini.

2° Décomposition des sels par les acides (deuxième méthode).

A cette fin, j'ai étudié le bicarbonate d'ammoniaque, sel qu'il est facile d'obtenir dans un grand état de pureté. Je l'ai préparé moi-même. Après avoir vérifié avec soin et par une analyse complète la composition du bicarbonate que je voulais employer, j'ai examiné la réaction de l'acide chlorhydrique sur ce sel, afin d'en fixer la chaleur de formation par voie indirecte; puis j'ai mesuré la chaleur qui se dégage lorsqu'on mêle la dissolution du bicarbonate d'ammoniaque avec un nouvel équivalent d'ammoniaque en dissolution.

La décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, dans une liqueur assez étendue pour que tout l'acide carbonique demeure dissous,

$$C^2O^4, AmO, HO\,(1\text{ éq.} = 20^{lit}) + HCl\,(1\text{ éq.} = 2^{lit})\text{ dégage } + 3,32.$$

L'acide carbonique dissous n'exerçant aucune action thermique appréciable sur une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, comme je m'en suis assuré, on conclut du chiffre ci-dessus (*voir* p. 440) la chaleur dégagée pendant la formation du bicarbonate :

$$(C^2O^4 + Aq) + (AzH^3 + Aq) : 12,45 - 3,32 = 9,13 \text{ pour } 20^{lit} \text{ de liq.}$$

Pour rapporter ces nombres à 2 litres, c'est-à-dire à la solution normale qui va être employée tout à l'heure dans divers essais, il suffit d'observer qu'une dissolution contenant 79^gr^,0 de bicarbonate d'ammoniaque dans 2 litres, lorsqu'on l'étend avec 9 volumes d'eau, absorbe environ — 0,60 pour 1 équivalent.

L'union de l'acide carbonique dissous [1] et de l'ammoniaque dissoute, avec formation d'un équivalent de bicarbonate, C^2O^4, AmO, HO, dans 2 litres de liqueur, dégagerait donc.............................. + 9,73

3° Action de l'ammoniaque sur le bicarbonate.

Une nouvelle série d'expériences conduit alors au carbonate neutre d'ammoniaque,

C^2O^4, AmO, HO (1 équiv. $= 2^{\text{lit}}$) + AzH^3 (1 équiv. $= 2^{\text{lit}}$) dégage + 2,62,

ce qui fait 9,73 + 2,62 = 12,35 pour 2 équivalents de carbonate d'ammoniaque : $C^2O^4, 2AmO$; ou 6,17 pour 1 équivalent, CO^3Am, formé en présence de $110 H^2O^2$.

Le chiffre 5,35 a été obtenu directement, mais en présence de $1100 H^2O^2$; la dilution inégale explique la différence des deux nombres 5,35 et 6,17.

Avant d'aller plus loin et de discuter l'influence des proportions relatives sur la formation des carbonates d'ammoniaque dissous, je crois utile d'indiquer les vérifications des valeurs précédentes, vérifications que j'ai obtenues par la méthode des doubles décompositions réciproques (p. 446).

4° Déterminations indirectes (troisième méthode).

Carbonate d'ammoniaque neutre, CO^3Am. — J'ai pré-

---

[1] En réalité, l'acide carbonique ne pourrait pas être dissous au préalable sous la pression ordinaire dans un semblable volume d'eau; mais il suffit de rapporter la réaction au gaz carbonique, c'est-à-dire d'ajouter 5^Cal^,60 au nombre du texte, pour rendre le langage irréprochable.

paré les solutions de ce sel en ajoutant 1 équivalent d'ammoniaque (dissous dans 2 litres), avec 1 équivalent de bicarbonate d'ammoniaque (dissous dans 2 litres), ce qui fait 4 litres pour CO^3Am. Puis j'ai fait agir les liqueurs sur divers sels alcalins.

			K,—K	N Calc.
CO^3Am (1 éq. = 4^{lit})	+ AzO^6K (1 éq. = 4^{lit})	—0,12	+3,10	5,73
CO^3K »	+ AzO^6Am »	—3,22		
CO^3Am »	+ NaCl »	—0,02	+3,04	6,00
CO^3Na »	+ AmCl »	—3,06		
CO^3Am »	+ SO^4K »	—0,10	+3,08	5,83
CO^3K »	+ SO^4Am »	—3,18		

Ces calculs reposent sur les chaleurs de formation des chlorures et sulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque (p. 440), ainsi que sur les valeurs relatives aux carbonates de potasse et de soude (p. 470).

On voit que les valeurs de N ainsi calculées concordent suffisamment avec le chiffre 6,17, trouvé plus haut pour des liqueurs moitié moins diluées.

Ces chiffres ont été obtenus vers 22 degrés. N paraît augmenter un peu, à mesure que la température s'abaisse; en effet, j'ai trouvé vers 16 degrés N = 6,7, d'après le couple :

$$CO^3Am + KO = +3,4 \quad \text{et} \quad CO^3K + AzH^3 = 0,0.$$

Bicarbonate d'ammoniaque, $C^2O^4.AmO,HO$.

			K,—K	N Calc.
$C^2O^4.AmO,HO$ (1 éq. = 4^{lit})	+ AzO^6K (1 éq. = 4^{lit})	—0,04	+0,04	9,72
$C^2O^4.KO,HO$ »	+ AzO^6Am »	—0,08		
$C^2O^4.AmO,HO$ »	+ NaCl »	0,00	+0,26	9,62
$C^2O^4.NaO,HO$ »	+ AmCl »	—0,26		
$C^2O^4.AmO,HO$ »	+ SO^4K »	+0,02	+0,14	9,70
$C^2O^4.KO,HO$ »	+ SO^4Am »	—0,12		
$C^2O^4.AmO,HO$ »	+ KO »	+4,94	+1,17	9,83
$C^2O^4.KO,HO$ »	+ AzH^3 »	+3,77		

Ces valeurs de N concordent avec 9,73 trouvé plus haut.

5° Proportions relatives.

Étudions de plus près l'influence exercée par les proportions relatives d'acide carbonique, d'ammoniaque et d'eau sur l'union de l'acide carbonique avec l'ammoniaque.

L'acide carbonique dissous n'a pas développé de chaleur sensible en agissant sur la solution de bicarbonate d'ammoniaque.

Au contraire, l'ammoniaque exerce une grande influence.

$2CO^2 + AzH^3$	en présence de	$110 H^2O^2$	dégage	9,73 [1]
» $+ 1\frac{1}{3} AzH^3$	»	$146 H^2O^2$	»	10,94
» $+ 2 AzH^3$	»	$220 H^2O^2$	»	12,35
» $+ 3 AzH^3$	»	$330 H^2O^2$	»	13,24
» $+ 4 AzH^3$	»	$440 H^2O^2$	»	13,62
» $+ 5 AzH^3$	»	$550 H^2O^2$	»	13,92
» $+ 6 AzH^3$	»	$660 H^2O^2$	»	14,04
» $+ 7 AzH^3$	»	$770 H^2O^2$	»	14,07

On voit que l'action de l'ammoniaque sur l'acide carbonique en présence de l'eau s'exerce d'une manière progressive, comme l'action de la même base sur l'acide borique (p. 466) et sur l'acide phénique (p. 310), c'est-à-dire qu'il existe un certain équilibre entre l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau : équilibre déterminé par les proportions relatives des trois composants.

L'influence de l'eau est encore mise en évidence par les chiffres cités plus haut pour le carbonate d'ammoniaque,

$CO^2 + AzH^3$	en présence de	$110 H^2O^2$	+ 6,17
»	»	$1100 H^2O^2$	+ 5,35

(1) Ces nombres devraient être tous augmentés d'une valeur constante égale à + 5,60 pour être rapportés à l'acide gazeux, C^2O^4; ce qui serait plus conforme à l'expérience même. Mais sous cette forme les résultats sont moins comparables avec ceux qui ont été fournis par les acides dissous. Rien d'ailleurs au fond n'est changé par cette forme de langage.

La variation est d'un huitième, à peu près comme pour le borate d'ammoniaque. Avec le phénate d'ammoniaque, la variation ne paraît guère plus considérable, s'élevant au quart environ quand le volume de l'eau varie de 1 à 5.

Mais il convient d'approfondir davantage, en distinguant les deux combinaisons définies que l'ammoniaque forme avec l'acide carbonique : carbonate neutre et bicarbonate.

6° Constitution du bicarbonate d'ammoniaque dissous.

On sait que le bicarbonate d'ammoniaque cristallisé est un composé fort stable : tous les carbonates d'ammoniaque, exposés à l'air, ou recristallisés dans l'eau chaude, ou précipités par l'alcool de leur solution aqueuse, sont ramenés à la composition du bicarbonate. On retrouve des caractères analogues dans ses dissolutions. En effet, d'après les expériences thermiques que je vais citer, ce sel représente une des limites de la réaction entre l'acide et la base; il est stable en présence de l'eau, à peu près au même titre que les bicarbonates de potasse et de soude. C'est ce qui résulte des faits suivants :

(*a*) La dissolution du bicarbonate d'ammoniaque n'absorbe que peu de chaleur lorsqu'on l'étend avec son volume d'eau.

(*b*) Les nombres de la page 476 montrent que la dissolution du bicarbonate d'ammoniaque n'exerce point une action thermique notable sur les sels neutres formés par les acides forts, et que réciproquement les bicarbonates alcalins sont sans action notable sur les sels ammoniacaux formés par les mêmes acides.

Or il en est tout autrement du système des réactions réciproques produites par le carbonate neutre d'ammoniaque : en effet les azotates, chlorures et sulfates d'ammoniaque donnent lieu, avec les carbonates neutres des alcalis fixes, à une absorption de chaleur considérable, la-

quelle atteste une transformation chimique profonde des sels mélangés. Cette propriété se retrouve, comme je le prouverai (p. 503, 506, etc.), dans l'étude de tous les acides faibles; elle est la conséquence de la décomposition partielle de leurs sels ammoniacaux en présence de l'eau.

On peut conclure de ces faits que le bicarbonate d'ammoniaque est un sel assez stable en présence de l'eau.

(*c*) Les solutions de bicarbonate d'ammoniaque n'agissent point thermiquement sur celles des bicarbonates fixes

$$C^2O^4, AmO, HO\,(1\,\text{éq.} = 4^{\text{lit}}) + C^2O^4, KO, HO\,(1\,\text{éq.} = 4^{\text{lit}}) : +0{,}00.$$

C'est encore là une nouvelle preuve de la stabilité relative du bicarbonate d'ammoniaque; car le carbonate neutre d'ammoniaque agit sur le bicarbonate de potasse, comme je le montrerai tout à l'heure (p. 486), et il en est de même de tout sel ammoniacal formé par un acide faible, mis en présence du bicarbonate de potasse : résultat qui s'explique parce que la décomposition partielle d'un semblable sel sous l'influence de l'eau met en liberté de l'ammoniaque, susceptible de se combiner avec le second équivalent d'acide carbonique du bicarbonate de potasse. Ce genre de réactions est très-précieux pour distinguer les acides faibles.

(*d*) Donnons encore la preuve suivante, à l'appui de la stabilité du bicarbonate d'ammoniaque. L'écart thermique entre la formation des bicarbonates de potasse et d'ammoniaque est représenté par

$$11{,}00 - 9{,}70 = 1{,}30;$$

et ce nombre ne varie notablement ni avec la température (15 à 20 degrés), ni avec la dilution. Or la même différence constante (1,30), à peu près indépendante de la température et de la dilution, existe entre les sels ammoniacaux et les sels de potasse ou de soude formés par les acides forts (p. 440 et 446).

Le bicarbonate d'ammoniaque est donc stable en présence de l'eau, au même titre que les bicarbonates de potasse et de soude, et plus généralement au même titre que les sulfates, chlorures, azotates d'ammoniaque.

7° Constitution du carbonate neutre d'ammoniaque dissous.

Le carbonate neutre d'ammoniaque peut être obtenu cristallisé, en opérant à une basse température, dans des liqueurs très-concentrées et en présence d'un excès d'ammoniaque; mais il se décompose rapidement en présence de l'air, ou sous l'influence d'une douce chaleur, et l'on ne peut plus le faire recristalliser de ses dissolutions. Ce sont là les propriétés d'un composé peu stable.

La même instabilité se retrouve dans ses dissolutions. En effet la formation du carbonate neutre d'ammoniaque, ou, plus exactement, la réaction entre 1 équivalent d'acide carbonique et 1 équivalent d'ammoniaque, en présence de l'eau, dégage des quantités de chaleur qui varient :

(*a*) Avec la concentration.

J'ai trouvé de $6^{\mathrm{Cal}},2$ à $5^{\mathrm{Cal}},3$,

l'eau variant de $110\,H^2O^2$ à $1100\,H^2O^2$, vers 20 degrés;

(*b*) Avec la température.

J'ai trouvé de 6,1 à 6,4 environ,

la température variant de 22° à 15°, en présence de $110\,H^2O^2$.

(*c*) Ces quantités sont accrues par la présence d'un excès de base, contrairement à ce qui arrive pour les sels neutres à base alcaline fixe (p. 471) :

$CO^2 + AzH^3$,	en présence de	$110\,H^2O^2$,	dégage	$+6,17$
$CO^2 + 2\,AzH^3$	»	$220\,H^2O^2$,	»	$+6,81$
$CO^2 + \frac{1}{2}\,AzH^3$,	»	$385\,H^2O^2$,	»	$+7,03$

et ces valeurs s'accroissent encore par la concentration ([1]) :

$CO^2 + AzH^3$,	en présence de	$63\frac{1}{2} H^2O^2$,	dégage	$+6,40$
$CO^2 + \frac{1}{2} AzH^3$,	»	$72\ H^2O^2$,	»	$+6,95$
$CO^2 + 2 AzH^3$,	»	$80\frac{1}{2} H^2O^2$,	»	$+7,19$
$CO^2 + 2\frac{1}{2} AzH^3$,	»	$89\ H^2O^2$,	»	$+7,29$
$CO^3 + 3 AzH^3$,	»	$97\frac{1}{2} H^2O^2$,	»	$+7,35$
$CO^2 + 3\frac{1}{2} AzH^3$,	»	$106\ H^2O^2$,	»	$+7,39$

Ainsi la chaleur dégagée par la réaction d'un équivalent d'acide carbonique sur un excès d'ammoniaque a varié de 5,3 à 7,4 environ dans mes expériences.

La première quantité, observée en présence d'un grand excès d'eau, se rapproche beaucoup de la formation du bicarbonate, laquelle dégagerait 4,6 environ, dans une liqueur de même concentration. Il est donc probable que *le bicarbonate représente la limite extrême de la réaction* entre l'acide carbonique et l'ammoniaque employés à équivalents égaux, *en présence d'une très-grande proportion d'eau.*

Au contraire, la chaleur dégagée par un excès croissant d'ammoniaque se rapproche de plus en plus d'une valeur limite supérieure à 7,4. On peut regarder cette limite comme voisine de $8^{Cal},8$, en remarquant que telle est la valeur normale que l'on devrait obtenir, si l'écart entre la chaleur de formation du carbonate neutre d'ammoniaque et celle du carbonate neutre de potasse était égal à 1,3, c'est-à-dire égal à la différence sensiblement constante qui a été trouvée plus haut entre les sels stables de ces deux bases, tels que les chlorures, azotates, sulfates, acétates (p. 446), etc.

([1]) Les nombres de ces tableaux ont été obtenus par la réaction d'une solution normale de bicarbonate d'ammoniaque (79 grammes = 2 litres) sur une solution d'ammoniaque qui renfermait 3 équivalents (51 grammes) par litre, vers la température de 15 degrés.

D'après ces faits, il ne me semble pas permis de supposer que 1 équivalent d'acide carbonique et 1 équivalent d'ammoniaque, dissous dans l'eau et mis en présence, s'unissent intégralement, avec formation de 1 équivalent de carbonate neutre d'ammoniaque, réellement existant et uniformément réparti dans la liqueur. Toutes ces observations, je le répète, aussi bien que les réactions spéciales que je décrirai tout à l'heure entre les carbonates d'ammoniaque et les carbonates alcalins fixes, concourent à faire admettre qu'une portion seulement de l'ammoniaque et de l'acide carbonique sont à l'état de carbonate neutre *véritable* au sein des liqueurs, le surplus formant du bicarbonate et de l'ammoniaque libre. L'état de séparation des composants ne paraît pas aller jusqu'à l'acide carbonique libre, en présence d'un excès d'ammoniaque, attendu que le bicarbonate d'ammoniaque a été reconnu stable en présence de l'eau, par des épreuves de diverse nature (p. 478).

Cela posé, nous aurons, en général, un certain équilibre entre quatre composants : d'une part, le bicarbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque, lesquels tendent à former du carbonate neutre et de l'eau ; et, d'autre part, le carbonate neutre d'ammoniaque et l'eau, lesquels tendent à régénérer du bicarbonate et de l'ammoniaque libre. En augmentant la proportion de l'un des quatre composants dans le système, on diminue celle du corps auquel il tend à s'unir, et l'on accroît celle des deux corps opposés, précisément comme dans l'équilibre des réactions éthérées.

Citons encore, à l'appui de cette théorie, le résultat suivant, qui est des plus caractéristiques : le bicarbonate d'ammoniaque dissous est attaqué par la solution du carbonate neutre, avec dégagement de chaleur :

$$C^2O^4AmOHO(1\,\text{éq.} = 2^{\text{lit}}) + CO^3Am(1\,\text{éq.} = 2^{\text{lit}}) : +0,62 ;$$

résultat inexplicable si les deux carbonates existaient

réellement et intégralement dans la liqueur, d'après les analogies tirées des carbonates fixes (p. 472).

Pour définir l'équilibre de semblables systèmes, il suffit de connaître la chaleur de formation du carbonate neutre d'ammoniaque *réellement* existant dans les liqueurs. Une hypothèse est ici nécessaire : j'admettrai que cette valeur est égale au chiffre théorique 8,8 signalé plus haut ; j'admettrai en outre qu'elle ne varie pas plus avec la concentration que la chaleur de neutralisation des sels stables. On arrive ainsi aux résultats suivants, qui représentent divers systèmes en équilibre :

1° $CO^2 + AzH^3$.

	Proportion d'eau.	Chaleur dégagée. (Cal)	État réel du système.
En présence de	$63 H^2O^2$ +	6,40..	0,30 C^2O^4AmOHO + 0,40 CO^3Am + 0,30 AzH^3,
»	$110 H^2O^2$ +	6,17..	0,333 C^2O^4AmOHO + 0,333 CO^3Am + 0,333 AzH^3,
»	$220 H^2O^2$ +	5,80..	0,38 C^2O^4AmOHO + 0,24 CO^3Am + 0,38 AzH^3,
»	$1100 H^2O^2$ +	5,30..	0,44 C^2O^4AmOHO + 0,12 CO^3Am + 0,44 AzH^3.

En prenant pour ordonnées les nombres d'équivalents d'eau et pour abscisses les quantités de carbonate neutre, ces résultats sont représentés par une courbe hyperbolique, dont l'asymptote est l'axe des y.

Ces équilibres représentent aussi la réaction du bicarbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque à équivalents égaux. Ils changent un peu avec la température.

2° $CO^2 + 3\frac{1}{2} AzH^3$ (excès d'alcali).

	Proportion d'eau.	Chaleur dégagée. (Cal)	État réel du système.
En présence de	$106 H^2O^2$ +	7,39..	0,18 C^2O^4AmOHO + 0,64 CO^3Am + 2,68 AzH^3,
»	$385 H^2O^2$ +	7,03..	0,22 C^2O^4AmOHO + 0,56 CO^3Am + 2,72 AzH^3.

L'influence décomposante de l'eau s'exerce moins rapi-

dement que dans la série précédente, l'excès d'ammoniaque donnant de la stabilité au carbonate neutre.

3° $3 CO^2 + 2 Az H^3$ (sesquicarbonate).

En présence de $220 H^2O^2 + 16^{Cal},41$. $1,25\ C^2O^4 Am OHO + 0,50\ CO^3 Am + 0,25\ Az H^3$.

Ce dernier système se rapproche de plus en plus du bicarbonate pur, à mesure qu'on l'étend d'eau. Je n'insisterai pas davantage sur ces calculs.

En résumé, tout système formé par un mélange d'ammoniaque, d'acide carbonique et d'eau, tend vers un équilibre qui se produit entre le bicarbonate et le carbonate neutre, l'ammoniaque et l'eau; cet équilibre est déterminé par les proportions relatives et la température; il est atteint immédiatement au moment où l'on mélange les composants du système; enfin il est toujours le même, quel que soit l'état initial du système, lequel peut varier d'une infinité de manières.

De là découlent des conséquences thermiques intéressantes, analogues à celles que j'ai signalées dans l'étude des éthers (*Annales de Chimie*, 4e série, t. VI, p. 418, et t. XVIII, p. 104 et 129, etc.). Si l'état initial des composants répond à une combinaison moins avancée que l'état d'équilibre, le mélange donnera lieu à un dégagement de chaleur : la réaction sera exothermique. Elle sera endothermique, au contraire, si l'état initial des composants répond à une combinaison plus avancée que l'état d'équilibre. Ce sont des conséquences nécessaires de l'existence de ces équilibres, qui correspondent à une combinaison incomplète (*voir* encore p. 101 du présent volume).

Qu'il s'agisse des mélanges éthérés ou des carbures pyrogénés, des alcoolates alcalins dissous ou des sels ammoniacaux, bref, dans toutes les conditions où ces équilibres se produisent, les réactions ne dépendent pas seulement du jeu normal des forces chimiques proprement dites, comme

dans le cas des réactions totales, mais elles sont assujetties à l'intervention d'une énergie étrangère, empruntée au milieu ambiant; la dilution favorise cette dernière, comme on devait s'y attendre. Le rôle de l'eau dans les dissolutions salines n'est donc pas simplement celui d'un acide proprement dit, qui déplacerait chimiquement l'acide combiné à la base; mais l'eau développe aussi une réaction d'ordre physique, opérant par l'écart plus grand des molécules et produisant ainsi un travail contraire à celui des affinités.

4° Actions réciproques entre les carbonates d'ammoniaque et les carbonates de potasse ou de soude dans les dissolutions.

Voici une série de faits qui attestent, d'une manière non moins décisive que les précédents, l'état de combinaison incomplète du carbonate neutre d'ammoniaque, en présence de l'eau, opposé à la stabilité relative des carbonates et bicarbonates de potasse et de soude. Je les cite d'autant plus volontiers qu'ils sont en contradiction formelle avec les idées que l'on a eues jusqu'ici sur les effets thermiques produits par le mélange des solutions salines, mélange auquel on n'attribuait que des résultats presque insensibles.

Lorsqu'on mélange entre elles, deux à deux, ou trois à trois, les solutions des sels neutres formés par les acides forts (p. 462), ou bien les solutions des carbonates de potasse ou de soude, ou bien encore les solutions des bicarbonates des mêmes bases (p. 472), on n'observe aucun effet thermique bien sensible. Il n'y a point davantage action entre les bicarbonates de soude et d'ammoniaque dissous.

Le carbonate neutre d'ammoniaque offre des réactions bien différentes. Sa dissolution [1], mélangée avec celle du

---

[1] Préparée par la réaction de 1 équivalent de bicarbonate dissous sur 1 équivalent d'ammoniaque dissoute.

carbonate neutre de potasse ou de soude, donne lieu à une absorption de chaleur considérable et qui s'accroît avec la proportion du sel alcalin :

CO^3Am (1 éq. = 4lit)	$+\ \frac{1}{2}CO^3K$ (1 éq. = 2lit). .		$-0,86$
CO^3Am	»	$+\ 1\ CO^5K$ »	$-1,29$
CO^3Am	»	$+\ 1\frac{1}{2}CO^3K$ »	$-1,54$
CO^3Am	»	$+\ 2\ CO^3K$ »	$-1,66$

Le carbonate d'ammoniaque réagit également sur les bicarbonates de potasse et de soude, en donnant lieu à un dégagement de chaleur progressif, lequel contraste avec l'absence d'action réciproque entre les carbonates neutres des alcalis fixes et leurs bicarbonates :

C^2O^4,KO,HO (1 éq. = 4lit)	$+\ \frac{1}{2}CO^3Am$ (1 éq. = 2lit).		$+0,56$
»	$+\ 1$	»	$+0,80$
»	$+\ 1\frac{1}{2}$	»	$+0,98$
»	$+\ 1$	»	$+1,06$

Réciproquement le bicarbonate d'ammoniaque est décomposé par les carbonates de potasse et de soude, avec une absorption de chaleur qui va croissant en raison de l'excès du sel neutre :

C^2O^4,AmO,HO (1 éq. = 4lit)	$+\ \frac{1}{2}CO^3K$ (1 éq. = 2lit)		$-0,94$
»	$+\ 1$	»	$-1,70$
»	$+\ 1\frac{1}{2}$	»	$-2,29$
»	$+\ 1$	»	$-2,69$

Je rappellerai encore la chaleur dégagée lorsqu'on fait agir le bicarbonate d'ammoniaque sur le carbonate neutre (p. 484), ou l'ammoniaque sur le carbonate neutre d'ammoniaque (p. 482); caractères opposés à l'absence de réaction thermique entre l'ammoniaque et le carbonate neutre de potasse (p. 471).

Tous ces faits s'expliquent en admettant que la solution du carbonate neutre d'ammoniaque se distingue de celle

des carbonates alcalins fixes, parce que le carbonate neutre d'ammoniaque n'existe pas intégralement formé dans les liqueurs qui en renferment les éléments. En réalité, celle-ci, je le répète, doit être envisagée comme contenant un mélange de bicarbonate d'ammoniaque, de carbonate neutre et d'ammoniaque libre : c'est l'ammoniaque libre qui agit sur les bicarbonates de potasse, de soude et même d'ammoniaque, pour former une certaine proportion de carbonate neutre.

Quant à la réaction du bicarbonate d'ammoniaque sur le carbonate neutre de potasse, elle est la conséquence d'une double décomposition, laquelle fournit une certaine proportion de bicarbonate de potasse et de carbonate neutre d'ammoniaque, entre lesquels s'exerce ensuite la réaction signalée plus haut. L'existence de cette double décomposition peut être confirmée d'ailleurs par celle qui a lieu entre le carbonate de potasse et les sels ammoniacaux stables (*voir* p. 503), réaction importante que j'exposerai bientôt.

De même la réaction du carbonate neutre de potasse sur la solution du carbonate neutre d'ammoniaque s'explique par l'existence du bicarbonate d'ammoniaque dans la liqueur, d'où résulte du bicarbonate de potasse, etc.

Bref, dans ces systèmes liquides, il se produit un équilibre toujours identique, quel que soit le point de départ, et qui donne naissance à cinq composés simultanés, savoir : les bicarbonates de potasse et d'ammoniaque, les carbonates neutres de ces deux bases, enfin l'ammoniaque libre. Le sens des phénomènes thermiques peut être prévu d'après les doubles décompositions qui doivent se produire entre le carbonate d'une base et le bicarbonate de l'autre.

Par exemple, le carbonate de potasse et le bicarbonate d'ammoniaque doivent former du bicarbonate de potasse et du carbonate neutre d'ammoniaque ; ce dernier, se décomposant aussitôt en présence de l'eau, donne lieu à une

absorption de chaleur. Si la décomposition était totale, comme il arrive entre le carbonate de potasse et les sulfate, azotate ou chlorhydrate d'ammoniaque, la chaleur absorbée par la réaction du carbonate de potasse sur le bicarbonate d'ammoniaque s'élèverait environ à... — 2,60

Or, dans les conditions des expériences, le bicarbonate d'ammoniaque a fourni seulement............ — 1,70
ce qui est la preuve d'une transformation incomplète; mais, en présence de 2 équivalents de carbonate de potasse, on a obtenu.............................. — 2,7
chiffre qui indique une réaction totale ou sensiblement.

Réciproquement, le bicarbonate de potasse et le carbonate d'ammoniaque dégagent de la chaleur..... + 0,80
(par équivalents égaux), la réaction étant complémentaire d'une transformation incomplète, c'est-à-dire qu'elle amène un accroissement dans l'état de combinaison des composés primitifs.

Le carbonate neutre de potasse réagit aussi avec absorption de chaleur......................... — 1,29
sur une liqueur qui contient les éléments du carbonate neutre d'ammoniaque, conformément aux faits et aux explications présentés plus haut. En effet, la réaction ne peut avoir lieu qu'entre la portion de bicarbonate d'ammoniaque contenu réellement dans la dissolution et le carbonate neutre de potasse additionnel ; les effets thermiques seraient insignifiants s'il se produisait seulement du bicarbonate de potasse et du carbonate neutre d'ammoniaque réellement existants ; mais la nouvelle proportion du dernier sel ainsi régénéré est décomposée en partie sous l'influence de l'eau, avec absorption de chaleur.

On pourrait étudier de plus près encore ces phénomènes, et établir le calcul numérique des équilibres compliqués auxquels ils donnent naissance ; mais le détail des calculs offre peu d'intérêt.

Nous allons retrouver les mêmes effets lorsque nous met-

trons les carbonates d'ammoniaque en rapport avec les sels alcalins formés par des acides forts ou faibles autres que l'acide carbonique; mais, auparavant, il convient d'insister sur certaines conséquences générales qui résultent de nos expériences : les unes concernent la constitution chimique des carbonates d'après les méthodes thermiques; les autres se rapportent à la dissociation comparée avec l'état de décomposition des corps dissous.

IV. — *Constitution des carbonates d'après les méthodes thermiques.*

1. Il est un point qui mérite de nous arrêter encore : c'est celui de la constitution spéciale des carbonates, constitution fort intéressante pour les théories générales de la Chimie. Les méthodes thermiques fournissent un nouveau procédé pour déterminer la nature véritable des acides et spécialement pour distinguer la basicité normale, correspondant à la fonction acide proprement dite et donnant lieu à la formation des sels neutres et stables; de la basicité anormale, correspondant aux fonctions d'alcools, d'aldéhyde, etc., et donnant lieu à la formation de sels basiques, que l'eau décompose progressivement (p. 319, 324, 327).

Examinons à ce point de vue l'acide carbonique et les sels qui en dérivent.

2. L'acide carbonique représente le premier terme d'une série générale d'acides, $C^{2n}H^{2n}O^6$, qui comprend les acides

glycollique .... $C^4H^4O^6$
lactique.................................. $C^6H^6O^6$
leucique.................................. $C^{12}H^{12}O^6$

et beaucoup d'autres.

Le premier terme de cette série répondrait à la formule

$$C^2H^2O^6;$$

son anhydride, C^2O^4 (4 volumes gazeux), a précisément la formule de l'acide carbonique. A la vérité, l'acide hydraté, $C^2H^2O^6$, n'existe pas; mais les carbonates neutres et les bicarbonates en réalisent le type : $C^2M^2O^6$ et C^2MHO^6.

3. D'après ces analogies, les carbonates seraient les sels d'un acide analogue à l'acide lactique : or ce dernier corps possède une constitution spéciale [1], comme je l'ai rappelé dans le Mémoire précédent. C'est un acide alcool

$$C^6H^4(H^2O^2)O^4,$$

dérivé de l'alcool diatomique

$$C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Il engendre deux séries de sels, savoir : les véritables lactates normaux, neutres et monobasiques, dérivés de la fonction acide,

$$C^6H^5MO^6,$$

et les lactates bibasiques

$$C^6H^4M^2O^6,$$

dérivés à la fois de la fonction acide et de la fonction alcool.

Les lactates bibasiques sont décomposés progressivement par l'action de l'eau; tandis que les lactates monobasiques sont stables dans leurs dissolutions.

Appliquons ces analogies à l'acide carbonique : les carbonates normaux devront être les bicarbonates monobasiques

$$C^2HMO^6;$$

tandis que les carbonates ordinaires, bibasiques,

$$C^2M^2O^6,$$

seront des sels avec excès de base (des sous-carbonates, comme on disait autrefois).

---

[1] Voir mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, p. 427.

4. Cette théorie indique que les bicarbonates devront être plus stables, en présence de l'eau, que les carbonates ordinaires. Ils devront même répondre par leur stabilité aux azotates, aux chlorures, etc., bref aux sels formés par l'union des acides monobasiques puissants avec les alcalis fixes.

Or cette conclusion est parfaitement conforme à l'expérience. En effet, les bicarbonates de potasse, de soude, d'ammoniaque ne paraissent pas éprouver de décomposition notable de la part de l'eau : leur résistance contraste avec le peu de stabilité des sels acides formés par les acides bibasiques véritables, lesquels sont décomposés par l'eau d'une manière progressive, comme je l'établirai dans un prochain Mémoire (1).

Mais quelle devra être l'action de l'eau sur les carbonates ordinaires, ou carbonates bibasiques, lesquels paraissent dériver pour moitié de la fonction acide, et pour moitié de la fonction alcool?

5. D'après mes expériences sur les alcoolates et sur les phénates alcalins, cette diversité de fonction se traduira surtout dans l'action de l'eau sur les sels ammoniacaux, plutôt que dans la réaction de l'eau sur les sels alcalis fixes. Cette opposition entre ces deux classes de sels est fort importante et demande à être développée.

Quand il s'agit des composés formés par les alcalis fixes, tels que les alcoolates, l'action décomposante de l'eau n'est pas toujours manifestée par le thermomètre. Tantôt elle l'est réellement, comme on l'observe dans l'étude des lactates et des salicylates de soude, aussi bien que dans celle des composés basiques formés par l'alcool ordinaire, la mannite et la glycérine. Tantôt, au contraire, il arrive que la réaction de l'eau n'est pas sensible au thermomètre, comme on l'observe dans l'étude des phénates alcalins fixes

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 207 et 263.

(p. 306). La réaction de l'eau n'est pas davantage sensible au thermomètre pour les carbonates ordinaires de potasse et de soude, au moins dans les limites de dilution accessibles à l'expérience. Ce n'est pas que l'existence réelle d'une telle réaction ne soit probable pour les carbonates alcalins ordinaires, aussi bien que pour les phénates alcalins; mais elle exige sans doute de trop grandes masses d'eau pour être manifestée par les épreuves thermiques.

Au contraire, les sels ammoniacaux fournissent des résultats décisifs dans l'étude des alcoolates, aussi bien que celle des carbonates. Par exemple, la chaleur de formation du phénate d'ammoniaque diminue à mesure que la quantité d'eau augmente, et cela d'une manière progressive; tandis qu'elle s'accroît de près de moitié sous l'influence d'un excès d'ammoniaque (p. 310). Le caractère instable des combinaisons que les alcools forment avec les bases se trouve donc manifesté surtout dans le phénate d'ammoniaque.

Or tel est précisément le caractère que nous observons dans l'étude du composé bibasique formé entre l'ammoniaque et l'acide carbonique : la chaleur dégagée par la formation du carbonate neutre d'ammoniaque diminue avec la dilution ; et cette même quantité s'accroît, au contraire, sous l'influence d'un excès d'ammoniaque.

6. D'après ces faits, le second équivalent d'ammoniaque, combiné dans le carbonate prétendu neutre, $C^2Am^2O^6$, répond aux caractères instables du phénate d'ammoniaque, c'est-à-dire à ceux d'un alcoolate alcalin. Au contraire, le premier équivalent d'ammoniaque, combiné dans le bicarbonate, C^2HAmO^6, possède les propriétés stables d'un sel alcalin normal.

Cette opposition entre les réactions thermiques des deux équivalents d'ammoniaque, successivement combinés avec l'acide carbonique, est parfaitement conforme à la théorie qui déduit la fonction chimique des acides $C^{2n}H^{2n}O^6$ de leur mode de génération.

En général, les acides réputés faibles sont des corps à fonction complexe, ou différente de celle des acides normaux. On voit par là quel secours les expériences thermiques peuvent apporter à l'étude de la constitution des corps.

V. — *Différence entre la dissociation des composés libres et la décomposition partielle des mêmes composés dissous.*

Abordons maintenant un autre ordre de considérations, très-intéressantes pour le mécanisme général des actions chimiques. Les faits exposés plus haut, et spécialement la stabilité que l'expérience nous oblige à attribuer au bicarbonate d'ammoniaque dissous et aux autres bicarbonates alcalins (p. 478), montrent que la tension propre du gaz ammoniac et du gaz carbonique dans le bicarbonate cristallisé n'influe guère sur l'équilibre qui se produit dans les dissolutions de ce sel entre l'eau, l'ammoniaque et l'acide carbonique. La tension propre du gaz carbonique, dans les bicarbonates de potasse et de soude cristallisés, ne détermine pas davantage une décomposition notable desdits sels dans leurs dissolutions. On prouve cette assertion pour les bicarbonates de potasse et de soude, surtout en s'appuyant sur le fait que leurs dissolutions ne sont pas influencées thermiquement par l'addition d'un carbonate neutre de la même base (p. 472 et 485).

La tension propre des gaz ammoniac et carbonique dans les sels solides qu'ils concourent à former est donc un phénomène d'un tout autre ordre que l'équilibre qui règle l'état du sel dissous. On le comprendra mieux en se reportant aux faits observés dans la réaction de l'eau sur le mannitate de soude, sur les alcoolates alcalins, et même sur le borate de soude (p. 464). En effet, ladite réaction ne détermine point une séparation pure et simple du corps dans ses composants, mais la formation d'un acide *hydraté,* d'une

base *hydratée,* ou d'un alcool, c'est-à-dire qu'*elle exige la fixation des éléments de l'eau.* Or ceux-ci ne préexistent ni dans les borates anhydres, ni dans les mannitates et autres alcoolates alcalins : le phénomène est donc réellement comparable à la décomposition progressive et limitée des éthers par l'eau.

Ce n'est pas tout : le phénomène est le même :

Soit que les corps régénérés aient une tension de vapeur propre, telle que la tension de l'alcool ordinaire et de l'acide acétique, en présence de l'éther acétique; ou bien la tension de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, en présence du bicarbonate d'ammoniaque;

Soit que les corps régénérés soient absolument fixes et stables à la température ordinaire, tels que la soude, la mannite ou l'acide borique, en présence du borate et du mannitate de soude ; ou bien encore l'éthal et l'acide stéarique, en présence de leur éther.

Les éthers composés, les borates alcalins, les alcoolates, envisagés en soi, *ne sont donc pas,* en général, *à l'état de dissociation,* c'est-à-dire de décomposition propre.

Ce serait enlever au mot *dissociation* toute signification nouvelle et originale que de l'appliquer d'une manière vague à des corps parfaitement stables en soi, tels que les éthers et les alcoolates, et que de l'étendre aux équilibres divers, qui peuvent être observés dans les systèmes complexes, formés par un alcool, un acide, un éther et l'eau; ou bien encore par une dissolution renfermant un alcool ou un acide faible, en présence d'une base avec laquelle il demeure partiellement combiné.

Troisième Partie. — ACTIONS RÉCIPROQUES ENTRE LES SELS AMMONIACAUX ET LES SELS ALCALINS FIXES.

1. On a presque érigé en axiome que le mélange de deux sels neutres, à l'état de solutions étendues, donne lieu à des effets thermiques nuls ou à peine sensibles (thermoneu-

tralité saline de Hess). J'ai reconnu que cette conclusion ne s'applique pas aux sels formés par les acides faibles, c'est-à-dire aux acides dont les sels sont en état d'équilibre avec l'eau, par suite d'une séparation partielle entre l'acide et la base; elle ne s'applique pas davantage lorsque des sels de cette nature peuvent prendre naissance dans les liqueurs.

Entre deux sels dissous, en effet, il paraît y avoir action réciproque dans tous les cas; mais cette action ne se traduit pas au moment du mélange par des effets thermiques très-notables, toutes les fois que les sels primitifs ou résultants sont stables en présence de l'eau. Elle est, au contraire, manifestée par le thermomètre, toutes les fois que les liqueurs peuvent engendrer des sels à l'état de décomposition partielle et inégale les uns par rapport aux autres. Dans ce cas il se produit un refroidissement sensible, parce que la formation des sels au sein des dissolutions est accompagnée d'une décomposition simultanée, laquelle se traduit d'ordinaire par un abaissement de température.

Les phénomènes thermiques qui s'accomplissent alors indiquent que les acides forts s'unissent de préférence aux bases fortes, laissant les bases faibles aux acides faibles, de telle sorte que le sel le plus stable, en présence de l'eau, et aussi, par une conséquence inévitable, le sel le moins stable, se forment de préférence.

Par exemple, le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse, mêlés sous forme de dissolution, produisent du sulfate de potasse et du carbonate d'ammoniaque ; la transformation, qui se traduit par une absorption de — $3^{Cal},00$ par équivalent, est à peu près complète.

2. On peut se rendre compte de ces effets en admettant que le sulfate d'ammoniaque et les sels ammoniacaux formés par les acides forts éprouvent en présence de l'eau une trace de décomposition en acide et alcali libres, conformément aux analogies tirées de l'étude du carbonate et du borate d'ammoniaque et surtout aux faits signalés p. 458.

Quoique les quantités d'acide et d'ammoniaque libres que renferment les liqueurs soient très-faibles, il n'en faut pas davantage. En effet l'addition du carbonate de potasse trouble l'équilibre qui existait entre l'acide libre, l'ammoniaque d'une part, l'eau et le sulfate neutre d'ammoniaque d'autre part : l'acide sulfurique disparaît aussitôt, parce qu'il ne peut subsister en présence du carbonate de potasse, sans former aussitôt une dose équivalente de sulfate de potasse. En effet, j'ai montré plus haut (p. 473) que le carbonate de potasse est décomposé complétement par l'acide sulfurique libre équivalent, même dans les solutions étendues. Cependant l'équilibre antérieur qui existait entre l'eau, le sulfate neutre d'ammoniaque et les composants de ce sel est troublé par la saturation de l'acide sulfurique libre ; une nouvelle proportion de sulfate d'ammoniaque devra donc se décomposer, avec formation d'une nouvelle trace d'acide libre ; cette nouvelle trace agira aussitôt sur le carbonate de potasse pour se changer encore en sulfate de potasse. Quelque faible que soit la proportion primitive d'acide sulfurique libre, il est clair que la même action devra se reproduire, jusqu'à métamorphose totale du sulfate d'ammoniaque en sulfate de potasse. L'ammoniaque mise en liberté simultanément n'empêche pas le jeu de ces transformations, parce qu'elle forme elle-même avec l'acide carbonique du carbonate d'ammoniaque, ou plus exactement un système en équilibre renfermant les deux carbonates d'ammoniaque normaux, de l'eau et de l'ammoniaque libre ; l'action de cette dernière est affaiblie à la fois par sa moindre proportion et par l'action antagoniste du bicarbonate.

Il résulte de ces faits et de ces deux raisonnements que le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse, mis en présence de l'eau, doivent se changer presque entièrement en sulfate de potasse et carbonate d'ammoniaque : conclusion confirmée par les expériences thermiques.

C'est la décomposition partielle du dernier sel qui donne lieu à l'absorption de la chaleur observée; mais on ne pourrait guère constater la réaction, si l'état de combinaison ou de décomposition des deux carbonates de potasse et d'ammoniaque en présence de l'eau était le même, parce que, dans cette hypothèse, la chaleur due à la métamorphose du sulfate d'ammoniaque en sulfate de potasse serait compensée à peu près par le froid résultant du changement du carbonate de potasse en carbonate d'ammoniaque.

Telle est la théorie générale des phénomènes. Exposons maintenant le détail des expériences, en suivant un ordre méthodique.

1° Action réciproque entre deux sels neutres formés par des acides forts.

1. *Sels de potasse et de soude* (dissous séparément dans la proportion de 1 équivalent de sel pour 2 litres de liqueur).

Dans la première colonne du tableau ci-dessous figurent les noms des sels que j'ai fait réagir à équivalents égaux, sous forme de dissolutions. Dans la deuxième colonne, j'ai inscrit la chaleur dégagée. Dans la troisième colonne, j'ai inscrit, comme terme de comparaison, la somme des dégagements (ou absorptions) de chaleur que l'on observe lorsqu'on ajoute à chacune des solutions salines un volume d'eau égal à celui de l'autre solution.

Nature des sels.	Chaleur dégagée.	Sommes des effets exercés par l'eau de chacune des liqueurs sur l'autre solution saline.
$SO^4K + NaCl$	+0,02	−0,07 − 0,02 = −0,09
$SO^4Na + KCl$	−0,01	−0,07 − 0,07 = −0,14
$SO^4K + AzO^6Na$	+0,14	−0,07 − 0,11 = −0,18
$SO^4Na + AzO^6K$	−0,17	−0,07 − 0,20 = −0,27
$KCl + AzO^6Na$	+0,10	−0,07 − 0,11 = −0,18
$NaCl + AzO^6K$	−0,12	−0,02 − 0,20 = −0,22

2. *Sels de potasse et sels d'ammoniaque.*

$SO^4Am + KCl$	$+0,00$	$+0,02-0,07=-0,05$
$SO^4K + AmCl$	$-0,02$	$-0,07+0,01=-0,06$
$SO^4Am + AzO^6K$	$-0,10$	$+0,02-0,20=-0,22$
$SO^4K + AzO^6Am$	$+0,04$	$-0,07-0,10=-0,17$
$AmCl + AzO^6K$	$-0,11$	$+0,01-0,20=-0,21$
$KCl + AzO^6Am$	$+0,11$	$-0,07-0,10=-0,17$

Citons encore le couple suivant :

$C^4H^3AmO^4 + NaCl$..	$+0,12$	
$C^4H^3NaO^4 + AmCl$.	$-0,02$	$+0,03+0,01=+0,04$

3. *Thermoneutralité.* — On voit que le mélange des dissolutions de deux sels neutres et stables donne toujours lieu à un certain effet thermique, faible à la vérité, mais qui n'est pas, en général, la somme exacte des actions exercées par l'eau pure sur les deux solutions séparées, à la même température. Il en résulte que la *thermoneutralité saline,* proposée par M. Hess, il y a trente ans [1], et admise depuis par la plupart des observateurs, n'est jamais rigoureuse. Le vrai théorème relatif à l'action réciproque des sels dissous est celui que j'ai formulé (p. 446) :

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1).$$

La cause véritable de ces faibles dégagements ou absorptions de chaleur n'est pas facile à établir d'une manière certaine : ils sont la mesure de certains travaux accomplis ; mais ces travaux sont complexes, étant en partie physiques et en partie chimiques. Quelques détails sont ici nécessaires.

4. *Travail physique de la dissolution.* — Une partie des travaux résulte, en effet, des changements dans l'arrangement physique des particules salines que produit la dis-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 222; 1842.

solution, changements analogues à ceux de la simple fusion. Ils en diffèrent cependant à cause de l'influence exercée par le dissolvant, même au point de vue purement physique. En effet, les travaux produits dans la dissolution ne s'effectuent pas d'un seul coup, et par le seul fait de la disparition du sel au sein du système liquide qu'il concourt à former. Loin de là : le travail physique de la dissolution doit se poursuivre progressivement, à mesure que la quantité d'eau va croissant et écarte de plus en plus les particules salines. J'espère revenir sur la discussion de ces effets successifs. Quoi qu'il en soit, il paraît évident que l'équilibre physique établi entre les molécules de l'eau et les molécules d'un sel dissous doit être modifié d'une façon différente par l'introduction d'une nouvelle proportion d'eau pure, ou par l'introduction d'une même proportion d'eau renfermant un autre sel en dissolution.

5. *Travail chimique de la dissolution.* — Une autre partie des travaux accomplis est due aux changements chimiques : mais ceux-ci eux-mêmes sont divers. Il faut distinguer ici les effets qui peuvent se produire dans la dissolution d'un sel unique et les effets développés par le mélange de deux solutions salines différentes.

1° *Dissolution d'un sel unique.* — Admettons, ce qui est probable, que les sels existent le plus souvent dans les liqueurs sous divers états d'hydratation, c'est-à-dire en formant avec l'eau plusieurs combinaisons définies. On conçoit d'abord que la dilution fasse passer un sel d'un certain état d'hydratation à un autre : circonstance dont la réalité semble démontrée par les changements de couleur observés dans les solutions de chlorure de cuivre et de quelques autres sels métalliques. Le nouvel hydrate peut d'ailleurs exister exclusivement dans la liqueur diluée ; ou bien il peut s'y trouver mélangé avec une certaine proportion du premier hydrate, en vertu d'un équilibre entre l'eau et les deux hydrates salins. Le sel anhydre lui-même,

un troisième hydrate, etc., peuvent concourir à de tels équilibres.

Je viens de parler de l'existence des sels anhydres comme préexistant dans certains cas au sein des liqueurs. Cette hypothèse pourra paraître singulière à première vue, surtout dans le cas où l'on a dissous un sel hydraté, tel que le sulfate de soude. En effet il semble tout naturel que l'eau soit capable de former des combinaisons plus avancées avec le sel; mais on ne voit pas d'abord comment elle pourrait séparer d'un composé défini l'eau qui s'y trouve déjà associée. La difficulté disparaît, si l'on prend garde qu'il s'est effectué ici un premier travail de désagrégation de la substance solide, travail comparable à celui de la fusion, et très-capable de détruire la combinaison peu stable qui constituait l'hydrate salin. Cette hypothèse, d'ailleurs, est celle à laquelle ont été conduits, d'une manière inévitable, tous les auteurs qui ont étudié les propriétés physiques des dissolutions, telles que la tension de vapeurs des solutions salines [1], leur maximum de densité, leur point de congélation [2], etc. Pour expliquer les effets observés, tous ces auteurs ont été obligés d'admettre dans un grand nombre de cas la présence des sels anhydres, au sein des liqueurs obtenues par la dissolution des hydrates salins. Les phénomènes de déplacement des acides les uns par les autres dans les solutions salines m'ont conduit précisément à la même conclusion [3].

Comment se fait-il que l'eau de dissolution sépare ainsi l'eau de combinaison du sel auquel cette dernière était

---

[1] WULLNER, *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 529, 1858, et CX, p. 387, 1860.

[2] RUDORFF, *Poggendorff's Annalen*, t. CXIV, 63; CXVI, 55; CXXII, 337. COPPET, *Annales de Physique et de Chimie*, 4e série, t. XXIII, p. 370, 377; t. XXVI, p. 108.

[3] *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXV, p. 484, 540, 584.

associée? On peut le concevoir, en admettant que le sel dissous acquiert un état physique nouveau, comparable à celui d'un corps liquéfié, état dans lequel il ne demeure plus uni d'une manière nécessaire avec les corps auxquels il pouvait se combiner sous la forme solide.

On peut même préciser cette conception, en la particularisant : si l'on suppose par exemple que chaque molécule physique d'un hydrate salin, et même d'un corps anhydre, n'est pas formée nécessairement par un seul atôme ou molécule chimique. En effet, les édifices salins peuvent être plus complexes : chaque molécule physique du corps solide peut résulter de l'association de plusieurs molécules chimiques de la même substance, unies entre elles et avec diverses molécules d'eau.

Dans cette hypothèse, l'écartement progressif des portions constituantes de l'édifice solide par le dissolvant, puis sa transformation partielle ou totale au sein du liquide dans de nouveaux groupements, de plus en plus simples et parmi lesquels figure souvent le sel anhydre, sont faciles à concevoir.

Il importe cependant de remarquer ici que l'état final produit par l'addition d'une quantité d'eau indéfiniment croissante doit tendre vers un composé unique : sel anhydre ou hydrate défini.

Tels sont les travaux chimiques qui peuvent être accomplis, lorsqu'on étend d'eau la dissolution d'un sel unique.

2° *Dissolution des sels mélangés.* — Lorsqu'on mélange deux solutions salines, les effets sont bien plus compliqués, attendu que les hydrates multiples de chacun des deux sels entrent en conflit avec les hydrates multiples de l'autre sel, de façon à donner naissance à quatre sels distincts, aux hydrates de chacun d'eux et à divers sels doubles. L'état présent de nos connaissances ne nous permet pas d'aborder un problème aussi compliqué dans toute sa généralité, bien qu'on puisse le résoudre pour un certain

nombre de cas particuliers. Dans les exemples cités plus haut (en tant qu'il est permis de conclure quelque chose de si petites variations), il semble résulter des chiffres des expériences qu'il y a action chimique réelle, soit que l'on mélange deux sels stables à acide et à base différents, soit qu'on mélange les deux sels réciproques ; c'est-à-dire qu'*il se formerait toujours dans la liqueur quatre sels* (sans parler de leurs *hydrates* ni des *sels doubles*).

Cette induction est fondée sur le fait que *les deux mélanges réciproques donnent lieu, le plus souvent, à des effets thermiques de signe contraire.*

Elle s'accorde avec un autre fait bien connu, à savoir qu'une même dissolution concentrée, formée par le mélange de deux sels à base et à acide différents (sulfate de soude + chlorure de magnésium, par exemple), laisse déposer la même base, associée tantôt avec un acide, tantôt avec l'autre, suivant un faible changement dans la température. Cette séparation, due à la moindre solubilité du sel qui se sépare, implique cependant l'existence simultanée des deux sels de soude et des deux sulfates dans la liqueur. En effet, si l'un des sels ne préexistait pas, aucune proportion de ce corps ne pourrait jamais se séparer sous forme de cristaux. La liqueur doit donc, d'après ces faits et ces raisonnements, renfermer dans tous les cas deux sels de soude, et par conséquent deux sels de magnésie : entre ces quatre sels, leurs combinaisons réciproques et leurs hydrates, il existe un certain équilibre ; mais les variations thermiques que nous savons aujourd'hui mesurer sont trop petites pour permettre de le déterminer avec certitude dans les liqueurs étendues, bien que le problème ne paraisse pas inabordable pour les liqueurs concentrées.

La solution thermique du problème est plus facile dans le cas des acides faibles, comme je vais le montrer.

2° Action réciproque entre un sel formé par un acide fort et un sel formé par un acide faible.

J'ai opposé les sulfates, azotates, chlorures, d'une part, aux carbonates, phénates, borates, cyanures, sulfhydrates, d'autre part, en opérant sur des sels à base de potasse, de soude et d'ammoniaque.

I. — *Carbonates neutres.*

1. 1 équivalent de chaque sel étant dissous dans 2 litres de liqueur :

	Cal
$CO^3K + AzO^6Am$	$-3,22$
$CO^3Am + AzO^6K$	$-0,12$
$CO^3K + SO^4Am$	$-3,18$
$CO^3Am + SO^4K$	$-0,10$
$CO^3Na + AmCl$	$-3,06$
$CO^3Am - NaCl$	$-0,02$

2. La signification de ces nombres n'est pas douteuse. Ils montrent que *les sels des acides forts unis à l'ammoniaque,* en présence de l'eau, *sont décomposés* à peu près *complètement par les carbonates de potasse et de soude,* avec formation du sel le plus stable qui soit possible : azotate, chlorure, sulfate de potasse ou de soude ; et aussi du sel le moins stable : carbonate d'ammoniaque. Ce dernier se décomposant à son tour, en partie et immédiatement sous l'influence de l'eau, comme je l'ai exposé précédemment (p. 480), donne lieu à l'absorption de chaleur observée, laquelle répond à une réaction totale ou sensiblement.

Par exemple, le changement total de l'azotate d'ammoniaque en azotate de potasse dégage

$$13,83 - 12,57 = +1,28;$$

tandis que le changement total du carbonate de potasse

en carbonate d'ammoniaque, dans les mêmes conditions de dilution, absorbe

$$5,73 - 10,10 = -4,37 :$$

la somme calculée des deux effets thermiques,

$$-4,37 + 1,28 = -3,09,$$

est égale ou sensiblement à l'absorption de chaleur (— 3,22) observée dans la réaction.

La double décomposition précédente a lieu également avec les sels solides et même avec les sels insolubles, dès la température ordinaire.

3. En effet je me suis assuré de la réaction qui a lieu entre les sels solides, en faisant agir d'une part le carbonate de potasse sec sur l'azotate d'ammoniaque légèrement humide; et d'autre part le carbonate de soude cristallisé sur l'azotate d'ammoniaque. Dans ce dernier système, il ne préexistait aucune proportion d'eau non combinée et déjà liquide, capable de commencer le phénomène par la dissolution préalable d'une petite quantité des sels mis en présence. Ajoutons d'ailleurs que, dans les deux réactions, on observe également un abaissement considérable de température.

Le dernier système (carbonate de soude et azotate d'ammoniaque) constitue un *mélange réfrigérant* très-efficace, d'une part à cause de la réaction même, et d'autre part à cause de la dissolution simultanée d'une partie des produits dans l'eau de cristallisation abandonnée par le carbonate de soude.

4. Les sels insolubles peuvent réagir dans le même sens, quoique d'une manière plus lente. En effet, le carbonate de chaux, récemment précipité et encore humide, agit à froid sur l'azotate d'ammoniaque et sur le chlorhydrate d'ammoniaque solides, avec dégagement lent d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque. C'est toujours la même réaction, sauf les différences de limite, attribuables aux

diversités de constitution physique et chimique qui distinguent les sels solides des sels dissous.

5. La théorie de ces phénomènes a été donnée plus haut (p. 102); je rappellerai qu'ils me paraissent résulter de la présence d'une trace d'acide sulfurique libre dans les dissolutions de sulfate d'ammoniaque (ou d'une trace d'acide azotique dans les solutions d'azotate, etc.). Cette trace résulte d'un certain équilibre entre l'eau, le sel ammoniacal et ses composants; à mesure que l'acide libre disparaît, par suite de sa réaction sur le carbonate alcalin, l'équilibre se reproduit, et il suffit pour expliquer la décomposition totale observée dans les dissolutions.

II. — *Bicarbonates.*

1. Les bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sels assez stables en présence de l'eau, comme il a été dit (p. 472 et 478), ne donnent lieu qu'à des phénomènes thermiques très-faibles par leur réaction sur les sels alcalins neutres et stables. Ce fait n'implique pas l'absence de toute réaction, mais il est clair que celle-ci ne saurait produire un changement thermique sensible, parce que la différence entre la chaleur de formation des bicarbonates de potasse et d'ammoniaque est à peu près la même que la différence entre la chaleur de formation des sulfates, azotates, chlorhydrates (p. 479) des mêmes bases. D'ailleurs, le bicarbonate d'ammoniaque formé n'est pas, comme le carbonate neutre, un sel décomposable par l'eau avec absorption de chaleur.

2. Voici les nombres observés [1] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} C^2O^4, KO, HO + AzO^6Am \ldots\ldots & -0,08 \\ C^2O^4, AmO, HO + AzO^6K \ldots\ldots & -0,04 \end{array} \right.$$

---

[1] 1 équivalent de chaque sel = 4 litres de liqueur.

C^2O^4, KO, HO	$+ SO^4Am$	$-0,12$
C^2O^4, AmO, HO	$+ SO^4K$	$+0,02$
C^2O^4, NaO, HO	$+ AmCl$	$-0,26$
C^2O^4, AmO, HO	$+ NaCl$	$+0,00$

III. — *Phénates* (1).

$C^{12}H^5NaO^2$	$+ AmCl$	$-4,1$
$C^{12}H^6AmO^2$	$+ NaCl$	$+0,1$
$C^{12}H^5NaO^2$	$+ SO^4Am$	$-4,3$

Ces nombres indiquent que le phénate de soude, en présence des sels ammoniacaux stables, se comporte comme le carbonate de soude : il est décomposé complétement, ou à peu près, en chlorure de sodium et phénate d'ammoniaque (*voir* p. 310), réaction qui absorbe en effet

$$+1,24 - 5,34 = -4,10.$$

IV. — *Borates* (2).

BO^6, NaO	$+ AmCl$	$-2,25$
BO^6, AmO	$+ NaCl$	$-0,48$
BO^6, NaO	$+ SO^4Am$	$-2,25$
BO^6, AmO	$+ SO^4Na$	$-0,46$

Il y a encore formation prépondérante du borate d'ammoniaque, mais il est difficile de décider si cette formation est complète, la réaction inverse produisant aussi du froid ; en quantité moindre, à la vérité, que si le borate d'ammoniaque était étendu avec le même volume d'eau pure, car cette dernière réaction absorbe $-1,00$.

---

(1) 1 équivalent $= 11^{lit},5$. Les phénates ont été préparés en mêlant une solution de phénol, préparée par pesées, avec des proportions équivalentes d'alcali.

(2) 1 équivalent $= 4$ litres. J'ai opéré : 1° sur du borax cristallisé; 2° sur du borate d'ammoniaque préparé en dissolvant l'acide borique pur dans 1 équivalent d'ammoniaque dissoute.

V. — *Cyanures* [1].

CyK (1 équiv. = 2^{lit})	+ AmCl (1 équiv. = 2^{lit}).. .	— 0,60
CyAm (»)	+ KCl (»)....	— 0,04
CyK	+ SO^4Am................	— 0,59

Une décomposition totale du cyanure de potassium, avec formation de cyanhydrate d'ammoniaque et de chlorure (ou de sulfate) de potassium, absorberait, d'après le calcul,

$$1,4 - (2,94 - 1,30) = - 0,50,$$

chiffre auquel il faut ajouter — 0, 10 environ, à cause de la dilution inégale; ce qui nous amène à peu près à la valeur — 0,60, trouvée ci-dessus.

VI. — *Sulfhydrates.*

1. L'acide sulfhydrique et l'acide carbonique offrent dans leurs combinaisons certaines analogies et certaines dissemblances qui se retrouvent dans les études thermiques; il me semble utile de les signaler.

Nous avons établi que les carbonates neutres de potasse et de soude sont stables en présence de l'eau, et qu'il en est de même des bicarbonates de potasse et de soude. Le carbonate neutre d'ammoniaque seul est décomposable par l'eau d'une manière progressive, tandis que le bicarbonate d'ammoniaque est stable; circonstance qui nous a conduits à envisager les bicarbonates comme les véritables sels normaux de l'acide carbonique (p. 489).

---

[1] J'ai employé : 1° du cyanure de potassium très-beau et très-pur, que M. Gélis avait fabriqué pour l'Exposition universelle de 1867 et qu'il a eu l'obligeance de me donner;

2° Du cyanure de potassium que j'ai préparé au moyen de l'acide cyanhydrique et de la potasse alcoolique.

J'ai vérifié le titre de ces deux cyanures par l'analyse : il était égal à 97,5 pour 100 pour le premier; à 98,5 pour le second.

La même conclusion s'applique à l'acide sulfhydrique, les sels normaux étant les sulfhydrates de sulfures et non les sulfures alcalins neutres : elle est d'autant plus nette que les sulfures de potassium, de sodium, aussi bien que celui d'ammonium, sont décomposés à peu près complétement par l'eau en sulfhydrates et en alcalis libres. On arrive à cette conclusion par la mesure des chaleurs dégagées lorsqu'on fait réagir successivement un et deux équivalents d'hydrogène sulfuré dissous, sur un et deux équivalents d'alcali.

2. En effet la chaleur dégagée croît proportionnellement à la quantité d'alcali mise en présence de deux équivalents d'hydrogène sulfuré, H^2S^2, tant que cette quantité est inférieure à un équivalent de soude, NaO. J'ai trouvé que :

$$H^2S^2 + NaO \quad \text{dégage} \quad +7,7$$
$$H^2S^2 + AzH^3 \quad \text{dégage} \quad +6,2;$$

nombres qui se rapportent à l'acide et à la base dissous. Au delà de ce terme l'excès d'alcali n'exerce plus d'action thermique appréciable. De telle sorte que les réactions

$$H^2S^2 + 2NaO \quad \text{ou} \quad H^2S^2 + 2AzH^3,$$

en présence de l'eau, dégagent sensiblement la même quantité de chaleur que les réactions dans lesquelles intervient un seul équivalent d'alcali. Le second équivalent de soude, ou d'ammoniaque, ne réagit donc point sur le sulfhydrate de sulfure dissous.

3. J'ai confirmé sur ce dernier point les expériences tout à fait décisives de M. Thomsen [1], et je crois inutile de reproduire avec plus de détails mes propres déterminations. Je dirai seulement que la décomposition des sulfures alcalins proprement dits, ou bibasiques, n'est tout à fait complète qu'en présence d'une grande quantité d'eau ; au même

---

[1] *Poggendorff's Annalen*, t. CXL, p. 522.

titre que la décomposition des alcoolates alcalins et des sels basiques formés par les acides alcools (p. 297-302 et 324).

Au contraire, les sulfhydrates de sulfures sont stables en présence de l'eau; sinon absolument, du moins presque au même titre que les bicarbonates. J'ajouterai encore que le sulfhydrate de sodium et celui d'ammonium offrent, d'après mes expériences, un écart thermique des chaleurs de neutralisation égal à + 1,5 : à peu près le même que pour les sels très-stables.

4. En raison de ces circonstances et de ce rapprochement numérique, les effets thermiques des doubles décompositions qui peuvent se produire entre les sulfhydrates solubles et les sels alcalins stables ne conduisent à aucune conclusion assurée, à cause de leur petitesse; aussi me paraît-il superflu de reproduire le détail de mes observations sur ce point.

5. Par contre, les phénomènes thermiques confirment très-nettement l'état de décomposition des sulfures proprement dits, sous forme de dissolution, en alcalis libres et sulfhydrates; en effet, j'ai trouvé qu'en présence de l'eau, et les corps étant dissous à l'avance :

$$2\,AmCl + Na^2S^2 \quad \text{dégage} \quad +1,26.$$

C'est la quantité de chaleur qui correspond à la réaction de 1 équivalent de soude libre sur le chlorhydrate d'ammoniaque, le système mis en expérience étant en réalité

$$2\,AmCl + NaHS^2 + NaHO^2.$$

6. En doublant la proportion du chlorhydrate, j'ai trouvé un nouvel effet thermique insignifiant : — 0,06; ce qui est une nouvelle confirmation des conclusions précédentes.

Je n'ai pas besoin d'insister sur l'importance de ces résultats, au point de vue de la constitution si controversée des eaux thermales; mais ce point demanderait une discussion spéciale et approfondie qui nous écarterait trop de notre sujet. Le lecteur y suppléera.

3° Actions réciproques entre deux sels formés par des acides faibles.

I. — *Carbonates et cyanures* [1].

1. J'ai trouvé :

$$\left\{\begin{array}{ll} CyK + CO^3Am \ldots\ldots\ldots & +0,09 \\ CyAm + CO^2K \ldots\ldots\ldots & -2,18 \end{array}\right.$$

Il y a décomposition totale dans le second cas, précisément comme avec les sels stables, et formation intégrale, ou à peu près, de carbonate d'ammoniaque et de cyanure de potassium.

2. Le cyanure de potassium et le cyanure d'ammonium se comportent donc comme des sels beaucoup moins altérables par l'eau que le carbonate d'ammoniaque : ce qui s'explique, la dilution de ces deux cyanures absorbant peu de chaleur, et l'écart thermique entre la formation du cyanure de potassium (2,9) et celle du cyanure d'ammonium (1,3), au moyen de l'acide et de la base dissous, étant égal à 1,6, d'après mes expériences; c'est-à-dire à peine plus fort que pour le chlorure et l'azotate d'ammonium comparés aux sels de potassium correspondants.

3. La stabilité relative du cyanure de potassium est confirmée par les réactions suivantes de la potasse, du carbonate de potasse et du cyanure d'ammonium à l'état de dissolution (1 équiv. = 4 litres) :

$$\begin{array}{ll} CyK + KO \ldots\ldots\ldots & -0,01 \\ CyK + CO^3K \ldots\ldots\ldots & +0,00 \\ CyK + CyAm \ldots\ldots\ldots & -0,24 \end{array}$$

4. Les bicarbonates, au contraire, produisent un dégagement de chaleur notable avec les cyanures de même base,

$$C^2O^4, KO, HO + KCy \ldots\ldots\ldots \quad +1,89;$$

---

[1] Chaque solution renferme un quart d'équivalent par litre.

circonstance remarquable en raison de l'absence d'action de la potasse et de son carbonate sur le cyanure de potassium. Elle s'explique cependant, parce que l'excès d'acide carbonique contenu dans le bicarbonate partage la base déjà unie à l'acide cyanhydrique en formant du carbonate. Une décomposition complète du cyanure neutre dégagerait +6,3, un peu plus du triple de la quantité observée; ce qui démontre le partage de la base entre les deux acides.

5. J'ai encore trouvé

$$\begin{cases} C^2O^4, KO, HO + CyAm \ldots\ldots & +1,14 \\ C^2O^4, AmO, HO + CyK \ldots\ldots & +0,80 \end{cases}$$

Dans ce cas, il y a partage des deux bases entre les deux acides, et en outre formation de carbonates neutres.

II. — *Carbonates et phénates.*

$$\begin{cases} C^{12}H^5NaO^2 + CO^3Am \ldots\ldots & -2,01 \\ C^{12}H^5AmO^2 + CO^3Na \ldots\ldots & -1,20 \end{cases}$$

Il y a, dans les deux cas, accroissement de décomposition du système, sous la double influence de la dilution et de la réaction proprement dite, mais le premier système se refroidit beaucoup plus que le second; ce qui indique une transformation très-avancée, sinon complète, du phénate de soude en phénate d'ammoniaque.

L'écart thermique entre la formation de ces deux sels (5,3) étant plus grand qu'entre les carbonates correspondants (4,4), dans les conditions de dilution où j'ai fait l'expérience, on voit que c'est toujours le sel le plus stable en présence de l'eau (carbonate de soude) qui se forme de préférence.

III. — *Carbonates et borates.*

1. J'ai trouvé :

$$\begin{cases} BO^7Na + CO^3Am \ldots\ldots & -0,20 \\ BO^7Am + CO^3Na \ldots\ldots & -1,69 \end{cases}$$

Il y a décomposition presque complète dans le second cas, c'est-à-dire formation presque exclusive de borate de soude et de carbonate d'ammoniaque. Cependant le premier chiffre étant inférieur à la chaleur absorbée par la dilution simple du borate de soude (— 0,56), il est probable que les deux réactions inverses se développent, quoique en proportions très-inégales et correspondant à la stabilité différente des deux sels en présence de l'eau.

2. Soient encore les réactions entre borates et bicarbonates :

$$\left\{ \begin{array}{ll} BO^7Na + C^2O^4, AmO, HO\ldots & -1,53 \\ BO^7Am + C^2O^4, NaO, HO\ldots & -0,49 \end{array} \right.$$

La réaction est opposée à la précédente, c'est-à-dire qu'il se forme presque exclusivement du borate d'ammoniaque et du bicarbonate de soude : ce qui s'explique encore, le dernier sel étant le plus stable de tous, car il est le seul que l'eau ne décompose pas d'une manière appréciable.

Cependant la réaction inverse paraît se développer dans quelque mesure, la dilution équivalente du borate d'ammoniaque pur absorbant une quantité de chaleur. — 1,00
qui surpasse le chiffre donné plus haut...... — 0,49

3. Comme confirmation de cette dernière conclusion, je citerai encore la réaction du borate de soude sur le bicarbonate de soude :

$$BO^7Na + C^2O^4, NaO, HO\ldots\ldots \quad -0,56,$$

laquelle absorbe précisément la même quantité de chaleur que la simple dilution du borate de soude par la même quantité d'eau pure, c'est-à-dire qu'il n'y a point d'action chimique appréciable entre le borate de soude et le bicarbonate de la même base.

Les faits que je viens d'exposer mettent en évidence, si je ne me trompe, l'existence des doubles décompositions entre les sels dissous; ils montrent aussi le caractère géné-

ral de ces réactions, qui est la tendance à la formation principale et souvent exclusive du composé le plus stable, dans les conditions des expériences. J'ai défini (p. 102) le mécanisme de cette formation et les causes qui la rendent totale. Les équilibres divers qui se développent ainsi jouent un rôle important, non-seulement lorsque les sels restent dissous, mais même lorsque certains d'entre eux se trouvent précipités : c'est ce que je montrerai bientôt par l'étude des sulfates, oxalates, carbonates terreux et métalliques ([1]).

Pour revenir à notre point de départ, nous sommes autorisé à dire que les notions d'*acides faibles* et de *bases faibles*, d'*acides forts* et de *bases fortes*, demeurées jusqu'ici un peu vagues, peuvent être définies désormais avec plus de précision.

Un *acide fort* et une base forte forment, par leur union, des sels neutres stables, c'est-à-dire des sels que l'eau ne décompose pas sensiblement et que l'influence d'un excès de base ne modifie pas, ces réactions étant traduites par le thermomètre : tels sont les sulfates, chlorures, azotates de potasse et de soude.

Un *acide faible*, au contraire, forme, avec toutes les bases fortes, ou tout au moins avec quelques-unes d'entre elles, spécialement avec l'ammoniaque, des sels neutres décomposables en partie par l'eau.

J'ajouterai, et cette remarque est d'une haute importance, que les acides faibles sont en général des *acides à fonction complexe*. Tantôt la fonction acide véritable est mal caractérisée, comme dans les phénols; tantôt elle se trouve ajoutée avec une seconde fonction, telle que celle d'acide alcool, acide aldéhyde, comme dans les acides carbonique, lactique, etc. En raison de cette complexité, il

---

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1105, 1162, 1219; 1871.

existe dans l'énergie des acides faibles des degrés très-divers, que les expériences thermiques relatives à l'influence de l'eau sur leurs sels et à l'action progressive de plusieurs équivalents d'ammoniaque, enfin l'étude des doubles décompositions salines permettent de définir avec exactitude.

MÉMOIRE SUR LA CONSTITUTION DES SUCRES DE TROISIÈME JET. — APPRÉCIATION DE LA MÉTHODE COMMERCIALE D'INCINÉRATION DE CES PRODUITS;

Par M. Charles VIOLLETTE,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

On ne trouve guère, même dans les publications spécialement consacrées à l'industrie sucrière, que des conjectures sur la nature et les proportions des principes minéraux contenus dans les produits bruts des sucreries, bien que la connaissance exacte de la composition de ces produits ait acquis une importance capitale dans ces derniers temps, en raison du mode d'incinération adopté pour fixer la valeur commerciale des sucres bruts. Il est clair, en effet, que le seul contrôle qu'on puisse appliquer à la méthode usitée ne peut être efficace qu'autant que l'on connaît la nature et la proportion relative des sels transformés en sulfates par l'incinération des sucres avec addition d'acide sulfurique.

Ces considérations m'ont engagé à combler cette lacune, en déterminant aussi complétement que possible les divers principes constituants des sucres bruts, et par suite à apprécier le mode expéditif d'analyse employé pour fixer leur valeur.

Mon travail ne porte, il est vrai, que sur un petit nombre d'échantillons provenant des fabriques du nord de

la France, mais ses conséquences peuvent s'étendre au delà de cette région; car on sait que les produits bruts des sucreries indigènes ne présentent pas dans leur constitution des différences aussi grandes que celles que l'on serait en droit de supposer d'après la diversité de leurs origines.

J'ai opéré sur des sucres bruts de troisième jet provenant de douze fabriques des environs de Douai (Nord), offrant un ensemble aussi complet que possible des différents modes de fabrication actuellement en usage. Ces sucres furent choisis de façon à présenter toutes les variétés de sucres de troisième jet que l'on rencontre le plus habituellement dans le commerce. Leurs nuances variaient du jaune clair au roux foncé, leur titre saccharimétrique de 92 à 86,5; les cendres obtenues par l'incinération sulfurique allaient de 2,6 à 5,7 pour 100 de sucre. Le tableau suivant donne un aperçu de la qualité de ces sucres, en même temps qu'il indique leurs origines.

NUMÉRO d'ordre.	ANALYSE COMMERCIALE.				TITRE NET	NUANCES.	ORIGINES.
	CENDRES, déduction du dixième.	TITRE sacchari-métrique.	MATIÈRES organiques inconnues.	HUMIDITÉ.			
1....	2,646	92,90	2,47	2,88	78,77	Roux très-foncé.	A. Delaunay et Cie, de Hénin-Liétard.
2. ..	2,900	90,75	2,92	3,34	76,16	Id.	E. Fiévet et Cie, de Masny.
3....	3,168	91,50	2,80	2,48	75,61	Jaune clair.	F. Derégnaut et Cie, de Savy-Bertelle.
4....	3,168	90,75	2,92	3,16	74,91	Id.	C. Fiévet et Cie, de Sin.
5....	3,200	91,25	2,98	2,54	75,22	Roux clair.	Lambelin frères, de Monchecourt.
6....	3,348	89,75	2,98	3,92	73,01	Roux.	F. Honoré et Cie, de Pecquencourt.
7....	3,826	89,25	3,34	3,58	70,12	Roux très-foncé.	Dellisse, de Béthune.
8....	3,852	89,00	3,59	3,56	69,74	Roux foncé.	Yosbergue, de Lambus (Pas-de-Calais).
9....	4,050	88,75	3,63	3,57	68,50	Jaune roux.	Bisman, L. et M., de Monchin.
10....	4,320	88,50	3,88	3,30	66,90	Roux clair.	Ve Giraud, de Marly.
11....	4,590	88,00	3,77	3,64	65,05	Jaune roux.	Lanthiez, de Baratte (près Cambrai).
12....	5,706	86,50	4,01	3,78	57,97	Id.	Beauvois, de La Pugnoy.
MOYENNE.	3,73	89,6	3,27	3,31			

Des poids égaux de ces différents sucres furent intimement mélangés de façon à obtenir un échantillon aussi homogène que possible destiné aux analyses.

Sucres de troisième jet ordinaires. — Analyse de l'échantillon moyen des sucreries du Nord.

Humidité. — L'humidité fut dosée par la perte de poids d'un échantillon de 10 grammes de sucre, maintenu à 100 degrés jusqu'à ce que le poids de matière sèche fût devenu constant. La déperdition fut de 0gr,383, soit 3,83 pour 100, nombre peu différent de la moyenne ci-dessus trouvée égale à 3,31. La différence 0,52 peut provenir de l'absorption d'humidité survenue pendant l'expédition des échantillons, et dans l'intervalle des analyses.

Sucre. — La proportion de sucre fut déterminée par le saccharimètre et la liqueur cuivrique.

Un poids de 16gr,35 de l'échantillon moyen dissous dans une fiole de 100 centimètres cubes avec addition de sous-acétate de plomb fournit dans un tube de 20 centimètres une déviation directe de 89,5, nombre peu différent de la moyenne 89,6 fournie par l'observation directe faite sur chacun des douze échantillons.

Après inversion de la liqueur, je trouvai une déviation gauche de.................................. 27°
à laquelle doit être ajouté le dixième de ce nombre, à cause de la dilution due à l'acide, soit donc... 2°,7

ce qui donne pour déviation gauche après inversion, à la température de 20 degrés.......... 29°,7

Ajoutant à ce nombre la déviation directe.... 89°,5

on trouve pour déviation totale à la température de 20 degrés........................... 119°,2

à laquelle correspond dans les tables de Clerget une proportion de sucre égale à 89,0 pour 100.

En suivant les instructions données dans mon *Traité sur le dosage du sucre par les liqueurs titrées* (1), j'ai trouvé :

	Pour 100.
	gr
Sucre de canne	89,10
Sucre interverti	0,15

L'accord est donc aussi satisfaisant que possible entre les deux méthodes de dosage.

Cendres réelles. — J'incinérai au rouge sombre à peine visible 300 grammes de l'échantillon, en ayant soin de lessiver les cendres à plusieurs reprises, lorsque la combustion paraissait se ralentir. Les eaux de lavage, contenant $8^{gr},575$ de sels solubles, comme on le verra plus loin, furent portées à 500 centimètres cubes, et le poids de la partie insoluble des cendres, déduction des filtres, fut trouvé égal à $0^{gr},765$. Cela fait, pour 100 parties de l'échantillon :

Sels solubles des cendres	2,858
Partie insoluble	0,255
En totalité pour les cendres	3,113

Cendres insolubles. — La portion insoluble des cendres offrit la composition suivante, rapportée à 100 parties de l'échantillon :

Sable et argile	0,063
Alumine et oxyde de fer	0,018
Chaux	0,092
Acide phosphorique anhydre	0,004
Acide carbonique	0,068
Traces de cuivre, pertes, éléments non dosés.	0,010
Total pour 100 parties de l'échantillon.	0,255

(1) Paris, 1868. Gauthier-Villars, quai des Augustins, 55.

En supposant la chaux combinée à l'acide phosphorique et à l'acide carbonique, cela ferait :

Sable et argile..........................	0,063
Alumine et oxyde de fer.................	0,018
Phosphate de chaux tribasique...........	0,009
Carbonate de chaux......................	0,155
Traces de cuivre, pertes, éléments non dosés.	0,010
Total pour 100 parties de l'échantillon.	0,255

Cendres solubles. — Les sels solubles des cendres, occupant un volume de 500 centimètres cubes, furent déterminés en totalité par évaporation à sec de 100 centimètres cubes du liquide, et calcination au rouge sombre du résidu. On trouva ainsi $1^{gr},715$ pour 100 centimètres cubes, soit, pour le volume total représentant les sels solubles des cendres de 300 grammes de l'échantillon, $8^{gr},575$, c'est-à-dire pour 100 de l'échantillon.......... 2,858

La nature de ces sels fut déterminée comme il suit :

Sulfates. — Le cinquième du liquide contenant les sels solubles fournit $0^{gr},613$ de sulfate de baryte, ce qui, en supposant que la liqueur ne contienne que du sulfate de potasse (hypothèse justifiée ci-dessous), équivaut à $0^{gr}4583$ de sulfate de potasse, soit $2^{gr},1915$ pour les 300 grammes de sucre brut, ou, pour 100 parties de l'échantillon, sulfate de potasse.............................. $0^{gr},763$

Dans le but de déterminer si le sulfate de baryte provenait bien réellement en totalité des sulfates solubles existant dans le sucre brut, ou si une portion n'était pas due à certains principes sulfurés qui se seraient transformés en sulfates pendant l'incinération, je fis un dosage direct des sulfates contenus dans 60 grammes de l'échantillon, et je trouvai $0^{gr},615$ de sulfate de baryte, nombre qui ne diffère de $0^{gr},613$ trouvé ci-dessus que de $0^{gr},002$,

c'est-à-dire d'une quantité qui rentre dans les erreurs d'analyse.

On peut donc admettre que le poids de sulfate de potasse trouvé ci-dessus existe bien réellement dans l'échantillon.

Chlorures. — Le cinquième du liquide des cendres solubles fournit $0^{gr},630$ de chlorure d'argent, ce qui équivaut, en supposant tout le chlore uni au potassium dans la liqueur (hypothèse justifiée ci-dessous), à 0,3275 de chlorure de potassium, soit $1^{gr},6375$ pour les 300 grammes de l'échantillon, ou pour 100 . . . . $0^{gr},546$

Comme on pouvait craindre que l'incinération d'une quantité aussi considérable de matière organique (300 gr. de sucre brut) n'eût occasionné une perte de chlorures par volatilisation, un dosage direct des chlorures fut fait sur 60 grammes de l'échantillon dissous et filtrés. On trouva, après avoir prolongé les lavages jusqu'à disparition de matière organique, $0^{gr},635$ de chlorure d'argent, poids supérieur seulement de $0^{gr},005$ au poids trouvé après incinération. Cette petite différence en plus peut être attribuée à une minime portion de matière organique retenue sous forme de laque par le chlorure d'argent ; en tous cas, elle ne saurait exercer aucune influence sur les résultats de l'analyse.

Alcalinité. — Une partie du liquide fut employée à déterminer l'alcalinité des cendres, et l'on trouva que les 500 centimètres cubes du liquide auraient exigé $3^{gr},800$ d'acide sulfurique monohydraté pour déterminer la saturation complète des sels alcalins des cendres de 300 grammes de l'échantillon, soit pour 100 . . . . $1^{gr},266$

Nitrates. — Les nitrates furent dosés dans l'échantillon moyen par le procédé de M. Schlœsing, et déduits du volume de bioxyde d'azote trouvé et absorbé par le sulfate ferreux. En supposant que l'échantillon ne contienne que du nitrate de potasse, je trouvai pour 100 grammes : nitrate de

potasse.............................. $0^{gr},180$
représentant :

Acide nitrique anhydre.....	$0^{gr},096$
Oxyde de potassium.......	$0,084$

Potassium. — Le cinquième de la liqueur des sels solubles des cendres fut traité par l'acide chlorhydrique et par une quantité convenable de chlorure de baryum, afin d'éliminer l'acide des sulfates et de transformer tous les sels en chlorures. On s'était assuré préalablement de l'absence de la silice et de l'acide phosphorique dans le liquide. On trouva ainsi, après évaporation et calcination du résidu au rouge sombre, pour les deux chlorures de potassium et de sodium, les deux seuls sels qui restaient dans le résidu, un poids de.............................. $1^{gr},742$

Ayant dissous ces deux chlorures dans l'eau, traité la liqueur par du chlorure de platine en grand excès, évaporé à sec, repris le résidu par le mélange d'alcool et d'éther, fait sécher le précipité à 115 degrés, je trouvai un poids de chlorure double de platine et de potassium égal à $4^{gr},110$
équivalant à chlorure de potassium........... $1^{gr},256$

Retranchant de ce nombre la somme du chlorure de potassium trouvé dans 100 centimètres cubes d'après le poids du chlorure d'argent, soit.................. $0^{gr},3275$
et du chlorure de potassium équivalant aux $0^{gr},4583$ de sulfate de potasse, soit.......... $0^{gr},3925$
c'est-à-dire .... $0^{gr},720$
on trouve, pour la différence $1^{gr},256 - 0^{gr},720$, le nombre $0^{gr},536$, qui représente la quantité de chlorure de potassium qu'on peut supposer provenir du carbonate de potasse de 100 centimètres cubes du liquide des cendres, transformé en chlorure. Or $0^{gr},536$ de chlorure de potassium équivalent à $0^{gr},4965$ de carbonate de potasse pour le cinquième du liquide ; pour les 500 centimètres cubes

de ce liquide, c'est-à-dire pour les 300 grammes de l'échantillon $2^{gr},482$, ou pour 100 . . . . $0^{gr},827$

Ce carbonate de potasse provient de l'incinération des sels organiques de potasse, et de la décomposition du nitrate ; il renferme en oxyde de potassium. . . . . . $0^{gr},563$

Si de ce nombre on retranche les $0^{gr},084$ d'oxyde de potassium du nitrate de potasse, on trouve pour l'oxyde de potassium combiné aux acides organiques contenus dans 100 parties de l'échantillon. . . . . $0^{gr},479$

Sodium. — Le poids des deux chlorures de potassium et de sodium trouvé ci-dessus pour 100 centimètres cubes du liquide des cendres est de. . . . . $1^{gr},742$

Retranchant de ce nombre le poids de chlorure de potassium total trouvé d'après le poids du sel de platine, soit. . . . . $1^{gr},256$

on trouve, pour le poids de chlorure de sodium. . $0^{gr},486$

Si l'on suppose que ce poids de chlorure provienne du carbonate de soude contenu dans 100 centimètres cubes de la liqueur, on trouve pour ce carbonate $0^{gr},440$, soit, pour les 500 centimètres cubes du liquide ou les 300 gr. de l'échantillon, $2^{gr},200$, ou pour 100. 0,733

Cette quantité de carbonate équivaut à. . . . . . . 0,430 d'oxyde de sodium provenant de l'incinération des sels organiques à base de soude contenus dans 100 grammes de l'échantillon.

Constitution des cendres solubles. — D'après les hypothèses admises ci-dessus, sur la constitution des sels solubles des cendres, ces sels seraient, pour 100 grammes de l'échantillon :

	gr
Sulfate de potasse.	0,763
Chlorure de potassium . . .	0,546
Carbonate de potasse. . . .	0,827
Carbonate de soude.	0,733
Total. . . .	2,869

Vérifications. — Les hypothèses admises jusqu'ici sur la constitution du mélange des sels solubles se trouvent justifiées par les deux expériences rapportées ci-dessus, relativement au poids des sels solubles des cendres et au titre alcalimétrique de la liqueur.

1° Si l'on compare en effet le poids des sels solubles trouvé directement égal à.................. $2^{gr},858$
au poids calculé d'après l'analyse............ $2^{gr},869$

on trouve comme différence................ $0^{gr},011$
quantité très-minime et négligeable, ou pouvant être attribuée aux pertes éprouvées dans les analyses.

2° D'autre part, l'alcalinité des cendres est telle que les 500 centimètres cubes de liquide qui en proviennent exigeraient pour leur saturation un poids d'acide sulfurique égal à.............................. $3^{gr},800$

Or les $2^{gr},482$ de carbonate de potasse trouvés exigeraient pour leur saturation par le même acide.................................. $1^{gr},760$

Reste donc pour l'acide saturé par le carbonate de soude un poids de.................. $2^{gr},040$

Ce poids équivaut à un poids de carbonate de soude égal à........................... $2^{gr},206$

On a déduit d'après le poids de chlorure de sodium, comme poids équivalent en carbonate de soude................................ $2^{gr},200$

La différence.... .... $0^{gr},006$
est négligeable et justifie l'exactitude des analyses et l'interprétation qui en a été faite.

Constitution de l'échantillon moyen. — En résumant ce qui précède, on peut admettre que l'échantillon moyen offre la composition suivante :

Sucre de canne	89,000
Sucre interverti	0,150
Humidité	3,830
Acides et matières organiques, eau combinée (dosés par différence)	4,435
Sulfate de potasse	0,763
Chlorure de potassium	0,546
Nitrate de potasse	0,180
Oxyde de potassium combiné aux matières organiques	0,479
Oxyde de sodium combiné aux matières organiques	0,430
Partie insoluble des cendres.	
Alumine et oxyde de fer	0,018
Acide phosphorique anhydre	0,004
Chaux combinée aux acides ou au sucre	0,092
Sable et argile	0,063
Traces de cuivre, éléments non dosés, pertes, etc.	0,010
Total	100,000

Il est nécessaire de remarquer que le nombre 4,468 trouvé par différence et attribué aux matières organiques acides ou autres est affecté de toutes les erreurs de dosages et comporte par cela même une approximation moins grande que celle résultant des autres dosages. Les proportions d'alcalis, potasse, soude et chaux, déterminées très-exactement permettent de se faire une idée approximative de la quantité d'acides organiques contenus à l'état de combinaison dans le sucre brut analysé ; car on peut admettre comme maximum, sans trop grande erreur, que l'équivalent de ces acides anhydres qui peuvent exister dans l'échantillon est sensiblement une fois et demie l'équivalent des bases. Or ici la somme des bases libres, potasse, soude, chaux, est égale à 1 ; on peut donc admettre,

comme poids maximum des acides organiques considérés à l'état anhydre, le nombre 1,5 pour 100 du poids du sucre. Resterait donc alors pour les autres matières organiques et l'eau combinée le nombre 2,968, qui peut être affecté de l'erreur 0,5 sur le dosage du sucre, à cause de la différence entre l'observation directe qui a donné 89,5 et l'observation après inversion qui a fourni seulement 89. Si l'on admettait pour le sucre le nombre 89,5, il y aurait pour l'eau combinée, les matières organiques indéterminées, les erreurs de dosage, environ 2,5 pour 100.

Bien que les sucres bruts de betterave que l'industrie livre au commerce aient des origines très-diverses, on peut admettre sans s'écarter beaucoup de la vérité que leur composition est fort analogue à celle des sucres bruts du Nord. La raison en est que le milieu dans lequel ils ont pris naissance offre des variations moins grandes que celles qu'on serait en droit de supposer d'après la diversité de leurs origines et de leurs modes de fabrication. Il résulte de mes propres recherches encore inédites que les sucres provenant des régions où la fumure est moins abondante que dans le Nord contiennent moins de sels de soude, moins de chlorures et probablement moins de nitrates.

Sucres de troisième jet anormaux.

Les résultats généraux qui précèdent ne sont applicables, bien entendu, qu'à des sucres de fabrication normale ordinaire; on conçoit en effet que des accidents de fabrication ou des circonstances tout à fait exceptionnelles puissent donner naissance à des sucres bruts de troisième cristallisation tous différents des sucres ordinaires. Je citerai comme spécimen de ces sucres anormaux un échantillon que j'ai eu récemment l'occasion d'examiner, et dont la composition offre un intérêt particulier, comme on le verra plus loin.

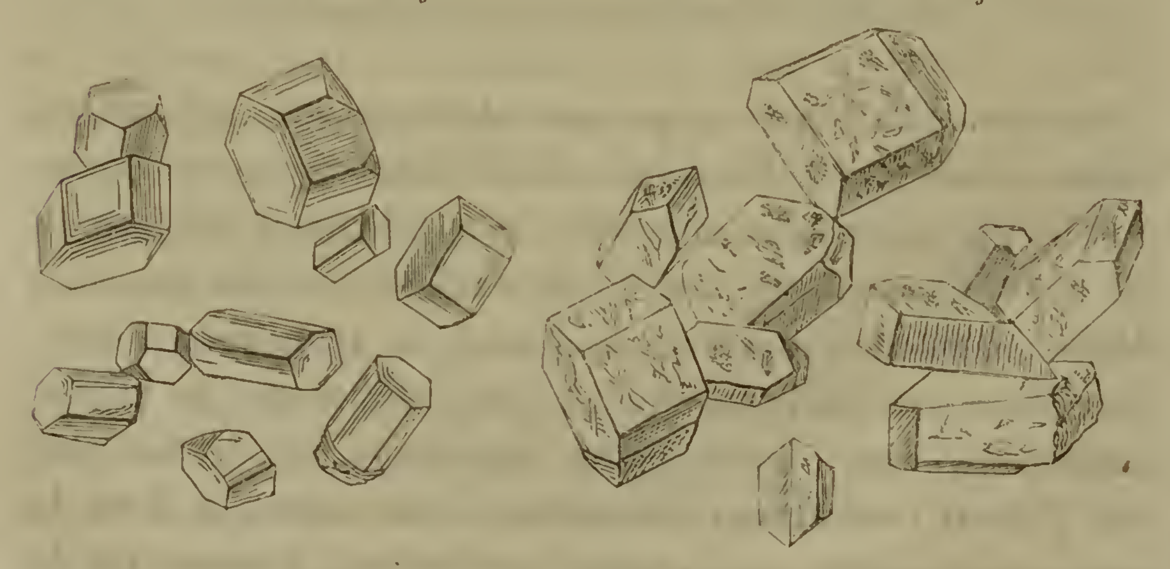
Constitution d'un échantillon anormal de sucre brut de troisième jet, originaire de l'Auvergne.

Caractères extérieurs. — Ce sucre a l'aspect des bonnes variétés de sucre de troisième jet appartenant aux nuances claires. Abandonné à lui-même dans un flacon bouché, il se clairce facilement et plus vite que les sucres ordinaires de même nuance.

Examen microscopique. — Examiné au microscope, il paraît formé de cristaux homogènes, analogues par leur forme cristalline aux cristaux de sucre ordinaire de troisième jet. Il en diffère cependant par la netteté des faces de la plupart des cristaux, qui ne présentent pas de traces d'érosions, comme cela se voit sur les cristaux ordinaires de troisième jet, érosions qui proviennent généralement des lavages à la turbine sous l'influence d'un jet de vapeur. Ils portent presque tous sur leurs faces des cristaux plus petits, qui paraissent différents du sucre et qui ont dû se déposer séparément pendant la cristallisation.

Les *figures* ci-après permettent de se faire une idée des différences que présente ce sucre, comparé aux sucres ordinaires de troisième jet.

Sucre ordinaire de 3e jet. *Sucre anormal de 3e jet.*



Humidité. — La déperdition éprouvée à 100 degrés

par 10 grammes de l'échantillon fut de $0^{gr},350$, soit pour 100 3,50

Sucre. — Un poids de $16^{gr},35$ de l'échantillon, dissous dans une fiole de 100 centimètres cubes, avec addition de sous-acétate de plomb, donna dans un tube de 20 centimètres une déviation directe de.......... 84 degrés.

Après inversion, la liqueur donna à gauche une déviation de................................ 26 degrés.

à laquelle doit être ajoutée le dixième de ce nombre, soit................................ $2^{\circ},6$

ce qui donne pour déviation gauche, après inversion, et à la température de 20 degrés, $28^{\circ},6$

ajoutant à ce nombre la déviation droite... 84°

on trouve, pour déviation totale à 20 degrés. $112^{\circ},6$

à laquelle correspond dans les tables de Clerget une proportion de sucre pour 100 égale à................................ 84

c'est-à-dire précisément le nombre fourni par la déviation directe.

L'emploi de la liqueur cuivrique a donné pour le sucre interverti........ .... 0,10 pour 100

Cendres réelles. — En incinérant au rouge sombre à peine visible 100 grammes de l'échantillon, en ayant soin de lessiver les cendres à plusieurs reprises, j'obtins, comme on le verra ci-dessous, $8^{gr},940$ de cendres solubles et seulement $0^{gr},050$ de cendres insolubles, quantité excessivement minime et qui indique que les sirops dans lesquels ce sucre brut a pris naissance ont dû subir une filtration énergique avant la cristallisation.

La liqueur contenant les sels solubles fut amenée à 500 centimètres cubes, et le cinquième de ce volume ayant été évaporé, puis calciné au rouge sombre, fournit un résidu salin dont le poids était de $0^{gr},894$, soit $8^{gr},94$ pour

les 100 grammes de sucre brut. En sorte que les cendres de 100 parties de l'échantillon contenaient :

Sels solubles....................	8,940
Partie insoluble.................	0,050
En totalité...........	8,990

Sulfates. — Le cinquième du liquide des cendres solubles fournit $0^{gr},285$ de sulfate de baryte équivalant à $0^{gr},213$ de sulfate de potasse, soit pour 100 du sucre brut.................................... 1,06

Un dosage direct des sulfates de l'échantillon fournit 1,04 pour 100 de sulfate de potasse; les sulfates des cendres provenaient donc bien réellement des sulfates contenus dans le sucre brut.

Chlorures. — Le cinquième du liquide des cendres fournit $2^{gr},510$ de chlorure d'argent, équivalant à $1^{gr},30485$ de chlorure de potassium, soit pour 100 parties de l'échantillon........................ 6,52

Les chlorures furent dosés directement dans l'échantillon afin de constater s'ils n'avaient pas disparu en partie pendant l'incinération, et l'on obtint 6,55 de chlorure de potassium, nombre peu différent de 6,52, qui fut admis comme exact.

Alcalinité. — Le cinquième du liquide exigea $1^{cc},7$ d'acide normal pour saturer l'alcalinité des cendres, soit, pour les 500 centimètres cubes ou 100 grammes de l'échantillon, $8^{cc},5$ d'acide normal ou $0^{gr},85$ d'acide sulfurique.

Nitrates. — Les nitrates furent dosés par le procédé de M. Schlœsing et déduits du volume de bioxyde d'azote absorbé par le sulfate ferreux. En supposant que l'échantillon ne renferme que du nitrate de potasse, je trouvai pour 100 parties : nitrate de potasse.......... 0,300 représentant :

Acide nitrique anhydre	$0^{gr},160$
Oxyde de potassium................	0,140

Potassium. — Le dixième du liquide des cendres fournit, après élimination de l'acide sulfurique et transformation des sels en chlorures, un poids de chlorures alcalins égal à........................... $0^{gr},830$

Reprenant les chlorures par l'eau, traitant par le chlorure de platine en excès, évaporant à sec et lavant le résidu avec le mélange d'alcool et d'éther, j'obtins après dessiccation à 115 degrés un poids de chlorure double de platine et de potassium égal à $2^{gr},710$, équivalant à chlorure de potassium.......................... $0^{gr},828$

Retranchant de ce nombre le poids de chlorure de potassium déduit du poids de chlorure d'argent fourni par 50 centimètres cubes............... $0^{gr},6528$
et en outre le poids de chlorure de potassium équivalant aux $0^{gr},1065$ de sulfate de potasse de 50 centimètres cubes, soit.................... $0^{gr},0912$

c'est-à-dire en totalité...................... $0^{gr},744$
il reste pour le poids de chlorure de potassium qu'on peut supposer provenir du carbonate de potasse de 50 centimètres cubes transformés en chlorure........................ $0^{gr},084$
soit pour 100 grammes de l'échantillon...... $0^{gr},840$
représentant : carbonate de potasse.......... $1^{gr},370$
ou oxyde de potassium...................... $0^{gr},933$

Sodium. — Le poids des chlorures de potassium et de sodium provenant de 50 centimètres cubes du liquide des cendres, ou de 10 grammes de l'échantillon, a été trouvé égal à................................ $0^{gr},830$

Le poids de chlorure de potassium total déduit du poids de chlorure de platine est de.... $0^{gr},828$

Resterait donc pour le poids de chlorure de sodium............................. $0^{gr},002$
soit pour 100 grammes de l'échantillon...... $0^{gr},020$

quantité minime, rentrant dans les limites des erreurs d'analyse, correspondant à carbonate de soude. $0^{gr},018$
ou oxyde de sodium.................... $0^{gr},010$

On peut donc admettre que l'échantillon ne renferme que des traces de sels de soude, appréciables au spectroscope, comme j'ai pu m'en assurer, mais en quantité trop minime pour qu'on puisse en faire la détermination exacte par l'analyse.

Constitution des cendres. — En résumant ce qui précède, on voit que les cendres de 100 parties de l'échantillon seraient constituées de la manière suivante :

Sulfate de potasse..................	1,06
Chlorure de potassium...............	6,52
Carbonate de potasse...............	1,37
Carbonate de soude, traces, environ....	0,02
Sels solubles...........	8,97
Partie insoluble.........	0,05
En totalité..................	9,02

Vérifications. — Les hypothèses admises pour établir la constitution des cendres solubles se trouvent justifiées par la détermination directe des sels solubles et du titre alcalimétrique des cendres.

1° On a trouvé, en effet, directement pour les sels solubles de 100 parties de l'échantillon........... 8,940
l'analyse fournit........................... 8,970

La différence................. 0,030

peut être négligée et rapportée aux erreurs des dosages.

2° D'autre part, l'alcalinité des cendres est telle que les 500 centimètres cubes de liquide qui en proviennent

exigeraient pour leur saturation un poids d'acide sulfurique égal à.............................. $0^{gr},850$

Les $1^{gr},37$ de carbonate de potasse trouvé exigeraient $0^{gr},755$, et les $0^{gr},02$ de carbonate de soude environ $0^{gr},02$ d'acide sulfurique, soit en tout.............................. $0^{gr},775$

La différence................ $0^{gr},075$

est un peu plus grande que dans le cas précédent par suite de la difficulté où l'on s'est trouvé d'apprécier le titre exact des cendres à cause de leur faible alcalinité; mais, en tenant compte de cette circonstance, on voit que cette différence peut être négligée.

Composition de l'échantillon anormal. — En résumant ce qui précède, l'échantillon anormal de sucre de troisième jet offre la composition suivante :

Sucre de canne.......	84,00
Sucre interverti.............	0,10
Humidité...................	3,50
Acides, matières organiques, eau combinée (par différence)......................	3,77
Sulfate de potasse................	1,06
Chlorure de potassium..................	6,52
Nitrate de potasse......................	0,30
Oxyde de potassium combiné aux matières organiques........................	0,79
Oxyde de sodium combiné aux matières organiques, traces......................	0,01 ?
Matières insolubles minérales............	0,05
Total.....	100,00

Ce sucre présente donc, d'après ce qu'on vient de voir, de notables différences avec les sucres bruts de troisième jet du Nord; il contient plus de sulfate et de nitrate de potasse et douze fois plus de chlorure de potassium; mais

il renferme moins d'acides végétaux, très-peu de matières insolubles, et seulement des traces de soude.

On ne saurait admettre que le chlorure de potassium existe en liberté à l'état solide dans l'échantillon, car l'examen microscopique le plus minutieux ne montre que des cristaux homogènes et ne décèle point de cristaux cubiques, comme cela aurait lieu si le chlorure de potassium était simplement mélangé au sucre brut ; il ne s'y trouve point non plus à l'état liquide, car les cristaux sont relativement secs et ne contiennent que peu de mélasse. Le sel se trouve donc en combinaison avec le sucre, sous forme de sucrate de chlorure de potassium, isomorphe avec le sucre et ayant cristallisé en même temps que lui.

En admettant cette manière de voir, et en supposant que tout le chlorure de potassium soit combiné au sucre, il y aurait dans l'échantillon 36,22 pour 100 de la combinaison de sucrate de chlorure de potassium, et il resterait 54,10 pour 100 de sucre libre.

On pourrait dès lors représenter la constitution de ce sucre brut anormal de la manière suivante :

Constitution de l'échantillon anormal.

Sucre de canne	54,10
Sucrate de chlorure de potassium	36,22
Sucre interverti	0,10
Humidité	3,50
Acides et matières organiques, etc. (par différence)	3,87
Sulfate de potasse	1,06
Nitrate de potasse	0,30
Oxyde de potassium combiné aux matières organiques	0,79
Oxyde de sodium combiné aux matières organiques, traces	0,01 ?
Matières insolubles minérales	0,05
Total	100,00

Un pareil sucre, provenant d'une des usines de la Limagne, située aux environs de Clermont en Auvergne, a dû se produire dans des conditions de fabrication tout à fait anormales et exceptionnelles. J'ai rapporté cet exemple afin de montrer comment le chlorure de potassium peut être introduit dans les sucres sans que sa présence puisse être décelée par les caractères extérieurs de ce sel.

Examen de la méthode d'incinération des sucres avec addition d'acide sulfurique.

Les recherches qui précèdent permettent de contrôler la méthode d'incinération adoptée généralement aujourd'hui pour fixer la valeur commerciale des sucres bruts, qui s'obtient, comme on le sait, de la manière suivante :

On détermine l'humidité par la dessiccation d'un poids donné de l'échantillon à 100 degrés, et le sucre généralement à l'aide du saccharimètre, bien que l'emploi de la liqueur cuivrique fournisse des résultats aussi exacts. On procède ensuite à l'incinération, qui se fait ordinairement au moufle en opérant sur 5 ou 10 grammes de sucre pesés dans une capsule en platine et humectés uniformément d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré, 3 à 5 centimètres cubes environ. L'addition de l'acide empêche le boursouflement de la masse et régularise l'incinération, mais change la nature et le poids des cendres, puisque tous les sels sont transformés en sulfates. On admet que les $\frac{9}{10}$ du poids trouvé représentent très-sensiblement le poids des cendres réelles, c'est-à-dire celui qu'on trouverait par l'incinération directe de l'échantillon sans addition d'acide.

Pour obtenir ce qu'on nomme le titre net de l'échantillon, c'est-à-dire le rendement en sucre cristallisable qu'il est censé fournir à la raffinerie, rendement qui constitue sa principale valeur, on multiplie par 5 le poids des cen-

dres sulfatées (déduction faite du dixième), et on retranche le produit obtenu du titre saccharimétrique de l'échantillon, c'est-à-dire de la quantité réelle de sucre trouvée comme il a été dit ci-dessus. C'est ainsi qu'ont été formés les nombres inscrits dans la sixième colonne du tableau de la page 516, en multipliant par 5 tous les nombres de la deuxième colonne et retranchant les produits des nombres de la troisième.

La valeur commerciale du sucre se déduit de la connaissance du titre net comme il suit : d'après les usages actuellement établis, le cours des sucres est basé sur un sucre ayant un titre net de 88 degrés, et l'on est convenu, pour fixer le prix d'un échantillon donné, de lui attribuer au-dessous ou au-dessus du cours $1^{fr} 50^{c}$ par chaque degré qu'il possède au-dessous ou au-dessus de 88 degrés.

On voit donc quelle importance on doit attacher dans l'analyse des sucres à la détermination exacte des cendres, puisque c'est d'elle que dépend la valeur de ces produits ; aussi est-on conduit à se demander jusqu'à quel point est exact ce coefficient 0,9 par lequel on multiplie le poids des cendres sulfatées pour en déduire les cendres réelles, et cet autre coefficient 5 par lequel on multiplie les cendres pour en conclure la proportion de mélasse que le sucre analysé est censé fournir en raffinerie. D'autre part, quel rapport existe-t-il entre les cendres réelles ou sulfatées et le poids des sels qui existent réellement dans le sucre ? Quels sont ces sels ? Quelle est leur influence au point de vue de la production de la mélasse ? Ce sont là des questions qui attendent jusqu'ici des réponses précises et sur lesquelles les intéressés se livrent journellement à des discussions qui resteront stériles tant qu'elles n'auront point pour base une expérimentation rigoureuse.

Les recherches qui précèdent apportent des documents utiles pour la solution de ce problème si complexe de l'évaluation exacte de la valeur commerciale des sucres.

Elles permettent, en effet, comme on va le voir, de déterminer le rapport des cendres réelles aux cendres déduites de l'incinération avec addition d'acide sulfurique, et de fixer le rapport du poids des sels des cendres au poids des sels qui existent en réalité dans l'échantillon.

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées. — L'incinération, avec addition d'acide sulfurique, de 10 gr. de l'échantillon moyen des sucres de troisième jet du Nord a fourni.............................. 0gr,378
de cendres sulfatées, en moyenne, soit pour 100.. 3,78
dont les $\frac{9}{10}$, soit.............................. 3,41
représentent les cendres réelles d'après les usages commerciaux.

Or on a trouvé directement pour ces cendres par l'incinération :

	gr
Partie soluble............	2,858
Partie insoluble..........	0,255
Soit en totalité......	3,113
Nombre supérieur à..	3,41 de 0gr,30.

Cette différence, 0gr,30, ne saurait être imputable aux erreurs d'analyses, car si l'on calcule d'après l'analyse des cendres réelles (*voir* p. 522) le poids des cendres sulfatées qu'elles devraient fournir, on trouve les résultats suivants :

	gr
Sulfate de potasse contenu dans les cendres.	0,763
Sulfate de potasse provenant de 0gr,546 de chlorure de potassium................	0,6374
Sulfate de potasse provenant de 0gr,827 de carbonate de potasse..................	1,0424
Sulfate de soude provenant de 0gr,733 de carbonate de soude..................	0,982
Sulfates en totalité, d'après le calcul......	3,425

Auxquels il faut ajouter pour la partie insoluble des cendres (1)...	gr 0,311
Pour avoir le poids total des cendres sulfatées qui est de	3,736
L'expérience ayant fourni...	3,78
La différence entre le calcul et l'expérience est de..	0,044

Différence négligeable et rentrant dans les erreurs d'analyse.

On peut donc admettre que les cendres réelles sont inférieures aux cendres déduites de l'incinération avec addition d'acide sulfurique de $\frac{1}{10}$ environ, ce qui occasionne une dépréciation notable du prix des sucres bruts. On sait, en effet, que pour obtenir la valeur d'un sucre on multiplie par 5 le poids des cendres sulfatées, déduction faite du $\frac{1}{10}$, on retranche le produit du titre saccharimétrique, et si le titre net ainsi obtenu est inférieur à 88, on retranche du prix basé sur le titre 88 autant de fois $1^{fr},50$ qu'il y a de degrés en moins. Dans le cas actuel, la différence 0,30 comptée en trop entraînerait un abaissement du titre de 1,50 auquel correspond une dépréciation de $2^{fr},25$ par chaque sac de sucre pesant 100 kilogrammes.

La différence serait encore beaucoup plus grande si l'on ne considérait que la partie soluble des cendres et si l'on admettait que la partie insoluble, composée principalement de matières sableuses et de carbonate de chaux provenant de la décomposition du sucrate de cette base, ne contribue point ou seulement pour une part minime à la production de la mélasse en raffinerie. En admettant cette manière de voir, la partie soluble des cendres étant de....... $2^{gr},86$
et les cendres déduites de l'incinération sulfurique étant de.... $3^{gr},42$

la différence serait de.... $0^{gr},56$

(1) Les 0,155 de carbonate de chaux des cendres (*voir* p. 519) fournissant $0^{gr},211$ de sulfate, la portion insoluble des cendres sulfatées devient 0,311, en supposant que les sulfates de fer et d'alumine soient décomposés pendant l'incinération.

c'est-à-dire près du double de la précédente. Cette différence entraînerait alors un abaissement du titre net de 2,80 auquel correspondrait une dépréciation de $4^{fr},20$ par chaque sac de sucre de 100 kilogrammes.

La méthode d'incinération avec addition d'acide sulfurique, adoptée universellement aujourd'hui, fournit donc des résultats supérieurs à ceux obtenus par l'incinération directe et par cela même est vicieuse; mais s'ensuit-il que cette méthode doive être rejetée et qu'on doive lui substituer l'incinération directe sans addition d'acide? Ce serait aller trop loin, car la détermination exacte des cendres réelles est une opération délicate qui exige une surveillance continue, si l'on ne veut s'exposer à commettre de graves erreurs, en raison de la facilité avec laquelle les chlorures peuvent se volatiliser, tandis que l'incinération par l'acide sulfurique est une opération facile qu'on peut faire à toute température et qui fournit des résultats concordants à cause de la fixité des sulfates. Le mode d'incinération par l'acide sulfurique n'exigeant point le concours d'un chimiste expérimenté constitue un procédé essentiellement pratique qui doit être maintenu; toutefois il est important que l'on sache la différence qui existe entre les résultats fournis par cette méthode et ceux que l'on obtient par l'incinération directe pour les différentes sortes de sucres bruts.

J'ai évalué de la même façon le rapport entre les cendres réelles et les cendres déduites de l'incinération sulfurique pour l'échantillon de sucre brut anormal provenant de la Limagne dont la composition a été donnée ci-dessus (*voir* p. 531), et j'ai obtenu les résultats suivants :

Une première incinération après addition d'acide sulfurique a fourni pour 10 grammes de l'échantillon un poids de cendres sulfatées égal à.......................... $1^{gr},027$

Une seconde incinération a donné.............. $1^{gr},040$

Soit en moyenne.......................... $1^{gr},033$

Dont les $\frac{9}{10}$, soit.......................... 0gr,930
représenteraient les cendres réelles d'après les usages du commerce, soit pour 100 de l'échantillon :

Cendres déduites de l'incinération sulfurique........ 9,30
La détermination directe des cendres (*voir* page 528) a fourni pour 100 de l'échantillon.................. 8,99

La différence entre les deux résultats est donc....... 0,31

Cette différence ne provient point des erreurs d'analyse, car si l'on calcule, d'après la composition des cendres trouvée ci-dessus (p. 530), le poids des sulfates que ces cendres fourniraient, on trouve :

Sulfate de potasse contenu dans les cendres....	1,06
Sulfate de potasse provenant de 6,52 de chlorure de potassium...........................	7,61
Sulfate de potasse provenant de 1,37 de carbonate de potasse..........................	1,71
En totalité pour les sulfates calculés..........	10,38
Ajoutant les cendres insolubles pour avoir la totalité des cendres.........................	0,05
Total des cendres sulfatées d'après le calcul....	10,43
Trouvé d'après l'expérience directe..........	10,33
Différence........	0,10

Cette différence rentre dans les erreurs d'analyse, surtout si l'on considère que les résultats donnés par le calcul sont basés sur une incinération de 100 grammes de sucre brut, tandis que ceux fournis par l'expérience provenaient seulement d'une incinération de 10 grammes de matière ; on remarquera, du reste, que dans la seconde incinération on avait trouvé pour les cendres.............. 10,40
ce qui atténue la différence si l'on partait de ce résultat.

En prenant les $\frac{9}{10}$ du poids des cendres sulfatées trouvées

par l'expérience égales à 10,33, on obtiendrait, en appliquant la règle adoptée par le commerce, pour les cendres .... 9,30 p. 100

On a trouvé directement (*voir* p. 528)... 8,99

La différence entre les deux résultats est de 0,31

On remarquera le peu d'écart entre les résultats de l'incinération par l'acide sulfurique et ceux de l'incinération directe d'un sucre brut tout à fait anormal, et l'on aurait lieu d'en être surpris, si l'on ne savait que les cendres sont composées en majeure partie de chlorure de potassium.

Le résultat eût été tout autre si les $8^{gr},97$ de sels solubles des cendres de ce sucre anormal avaient été formés de sels analogues à ceux que l'on a obtenus avec les sucres du Nord. On sait en effet que 74,6 de chlorure de potassium fournissent 87,1 de sulfate de potasse dont les $\frac{9}{10}$, c'est-à-dire 78,4, ne diffèrent que de 3,8 de 74,6; par conséquent, si les cendres n'étaient formées que de chlorure de potassium, l'erreur que l'on ferait par l'incinération sulfurique ne serait que de 5,09 en trop pour 100 du poids des cendres réelles; mais si les cendres ne contenaient que du chlorure de sodium, comme 58,5 de chlorure de sodium donnent 71 de sulfate de soude, dont les $\frac{9}{10}$, soit 63,9, diffèrent de 58,5 de 5,4, l'erreur commise serait de 9,23 pour 100 en trop. L'erreur serait plus considérable s'il n'y avait que du carbonate de potasse dans les cendres, car 69,1 de carbonate de potasse fournissent 87,1 de sulfate, dont les $\frac{9}{10}$ ou 78,39 diffèrent de 69,1 de 9,29; l'erreur atteindrait donc en trop 13,44 pour 100 du poids des cendres réelles. Elle s'élèverait à 20,57 pour 100 si les cendres ne contenaient que du carbonate de soude, car 53 de carbonate de soude donnent 71 de sulfate, dont les $\frac{9}{10}$ ou 63,9 diffèrent de 53 de 10,9.

On voit donc que, dans le mode d'incinération par l'acide

sulfurique, l'erreur du procédé adopté pour l'évaluation des cendres réelles est d'autant plus grande que les cendres sont plus riches en sels de soude et en carbonate de potasse, et l'on s'explique comment le sucre brut anormal dont il est question ait fourni un résultat voisin de l'exactitude, puisque ses cendres contenaient beaucoup de chlorure de potassium, peu de carbonate de potasse et point ou seulement des traces de carbonate de soude ; mais c'est là un fait tout à fait exceptionnel, et, en général, l'erreur commise par l'incinération sulfurique sera d'autant plus grande que la proportion des sels alcalins dans les cendres sera plus considérable. On a vu par l'analyse des sucres bruts du Nord que ces sels alcalins existent réellement dans les cendres en proportions notables, et que l'erreur commise en leur appliquant l'incinération sulfurique est loin d'être négligeable.

Rapport des sels des sucres bruts à leurs cendres. — Si l'on se reporte à l'analyse des sucres bruts du Nord indiquée ci-dessus (p. 524), et si l'on admet que les acides organiques, considérés à l'état anhydre, représentent au maximum une fois et demie le poids des bases réunies ; que la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer doivent être comptés avec les sels, et que l'on ne doit pas tenir compte de l'argile et du sable, on trouve que les sels existant en réalité dans l'échantillon moyen des douze fabriques du Nord peuvent être désignés de la manière suivante pour 100 parties de l'échantillon :

Espèces salines existant dans les sucres bruts.

	gr
Sulfate de potasse...........	0,763
Chlorure de potassium.......	0,546
Nitrate de potasse...........	0,180

Bases existant en combinaison.

Oxyde de potassium.........	0,479
Oxyde de sodium...........	0,430
Chaux....................	0,092
Alumine et oxyde de fer.....	0,018

Acides supposés anhydres en combinaison.

Acide phosphorique.........	0,004
Acides organiques indéterminés	1,500
Total.....	4,003

Par l'incinération, ces sels ont fourni, d'après les analyses des pages 522 et 519, en négligeant le sable et l'argile.

Cendres solubles.

	gr	
Sulfate de potasse.........	0,763	= 2^gr,869.
Chlorure de potassium.....	0,546	
Carbonate de potasse......	0,827	
Carbonate de soude.......	0,733	

Cendres insolubles.

	gr	
Carbonate de chaux.......	0,155	= 0^gr, 192.
Phosphate de chaux.......	0,009	
Alumine et oxyde de fer...	0,018	
Eléments non dosés, pertes.	0,010	
Total.....	3,061	

Le rapport des sels aux cendres est donc très-sensiblement celui des nombres 4 et 3, en admettant les hypothèses indiquées ci-dessus. Il est hors de doute que ce rapport varie avec la nature et la provenance des sucres ; mais cependant je suis porté à le considérer comme très-peu variable, si j'en juge par le peu de variations que présentent les mélasses dans leur composition.

Resterait une question importante à déterminer, celle de savoir la part qui revient aux sels des sucres bruts dans la production de la mélasse en raffinerie, c'est-à-dire l'évaluation exacte de ce coefficient que l'on estime actuellement devoir être égal à 5. Dans mon opinion, la détermination exacte des rendements industriels peut seule fournir une réponse satisfaisante à cette importante question.

De l'ensemble de ce travail, on peut déduire les conclusions suivantes, qui en forment le résumé:

1° Les sucres de troisième jet du nord de la France contiennent en dehors du sucre et des matières terreuses les principes minéraux et organiques des mélasses d'où ils proviennent, c'est-à-dire du chlorure, du sulfate, du nitrate de potassium, des sels organiques à base de potasse et de soude, de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer, en proportions variables, ces variations devant être peu considérables pour les divers sucres de fabrication normale.

2° Des mélasses exceptionnellement riches en chlorure de potassium peuvent dans certaines conditions fournir des sucres de troisième cristallisation de composition très-différente de celle des sucres ordinaires de troisième jet; elles peuvent contenir notamment des proportions considérables de sucrate de chlorure de potassium isomorphe avec le sucre de canne.

3° La méthode d'incinération des sucres, avec addition d'acide sulfurique, généralement adoptée aujourd'hui, donne un poids de cendres supérieur au poids des cendres réelles des sucres bruts. La différence est d'autant plus grande que ces cendres sont plus riches en sels de soude et en carbonates alcalins.

4° Les cendres des sucres bruts de troisième jet du Nord, dont il est question dans ce travail, représentent sensiblement les $\frac{3}{4}$ du poids des sels existant dans ces sucres.

SUR LA CAUSE QUI DÉTERMINE LA TUMÉFACTION DE L'OBSIDIENNE EXPOSÉE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE;

PAR MM. BOUSSINGAULT ET DAMOUR.

L'obsidienne, exposée à l'action du feu, présente un curieux phénomène. Au rouge-cerise, elle n'éprouve aucun changement; mais entre le rouge orange et le rouge blanc, elle se boursoufle subitement en une masse spongieuse, incolore, remplie de nombreuses vacuoles, et dont l'aspect n'est pas sans analogie avec celui de la pierre-ponce. A une température supérieure, l'obsidienne tuméfiée s'affaisse, fond et reprend l'état vitreux.

La tuméfaction de l'obsidienne a depuis longtemps attiré l'attention des géologues. Pendant son séjour à Quito, Humboldt fit avec M. de Larea des expériences sur le gonflement des verres volcaniques du Quinché, du Cotopaxi, du Ténériffe; l'expansion, mesurée avec soin, fut d'environ cinq fois le volume initial. A son retour en Europe, le célèbre voyageur, conjointement avec Rose et Karsten, essaya, sans le moindre succès, de recueillir les fluides élastiques auxquels il attribuait le boursouflement [1]. L'un de nous, dans une exploration des volcans de l'équateur, eut l'occasion de constater que, en se tuméfiant, l'obsidienne ne perdait qu'une très-faible quantité de matière; pour le verre volcanique du Puracé, la perte ne dépassa pas 0,005.

Depuis, M. Ch. Sainte-Claire Deville, dans un remarquable essai sur le trachytisme, trouva que les obsidiennes diminuent de 5 à 7 millièmes par la calcination; les sub-

---

[1] HUMBOLDT, *Voyages aux régions équinoxiales du nouveau continent* t. I, p. 360.

stances volatiles qu'il recueillit étaient chlorurées, légèrement empyreumatiques ou ammoniacales; jamais elles ne présentèrent de réaction acide [1].

Antérieurement aux observations que nous venons de rappeler, Spallanzani avait étudié, avec la sagacité qui caractérise tous ses travaux, les effets d'une haute température sur un grand nombre de produits volcaniques. Les bulles que l'on voit dans les laves, dans les verres, les émaux sortis des volcans, l'illustre naturaliste les considérait comme engendrées par des fluides aériformes, et, après avoir reconnu que ces bulles apparaissaient dans les roches compactes par l'application du feu, ainsi qu'il arrive à l'obsidienne, il fit des tentatives réitérées pour obtenir les gaz qui occasionnaient leur apparition, en chauffant ces roches dans des matras en terre réfractaire imperméable, dont les cols communiquaient avec l'appareil pneumatochimique à mercure [2]. Ainsi Spallanzani supposait alors, comme on l'a supposé depuis, que le boursouflement d'un verre volcanique était la conséquence du dégagement, de la libération de gaz permanents emprisonnés dans la matière soumise à l'action de la chaleur.

Les expériences portèrent d'abord sur le verre noir de Lipari, parsemé de points blancs : l'obsidienne tigrée.

On chauffait ordinairement 12 onces de matière (367 grammes) à une température modérée d'abord, pour chasser l'air du matras, puis ensuite au rouge vif, pendant huit à douze heures Dans tous les cas, on ne recueillit qu'un volume insignifiant de gaz, ayant les propriétés de l'air atmosphérique ; après le refroidissement, la matière était boursouflée, *toute pleine* de bulles évidemment produites par un fluide élastique, « qui ne pouvait être permanent, autrement il se serait rassemblé sur le mercure,

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII.
[2] Spallanzani, *Voyages dans les Deux-Siciles*, t. III, p. 232, traduction.

ce qui me fit soupçonner (dit Spallanzani) qu'il était une vaporisation du verre que la chaleur violente vaporisait ou gazéifiait, et qui durait dans cet état autant que cette chaleur. On voit ainsi les métaux, tourmentés par un feu violent, bouillir comme les fluides et se vaporiser.... Cependant le verre vaporisé, producteur de ces bulles, ne passait pas dans l'appareil pneumatochimique, parce que la chaleur, étant moindre dans le col du matras, ne pouvait conserver le verre dans l'état de gaz ([1]). »

Nous avons cru devoir transcrire ce passage, parce qu'il exprime nettement l'opinion de Spallanzani sur la cause du boursouflement : « que les bulles dans les matières fondues sont une conséquence de la vaporisation de ces matières. »

Il y a contre cette opinion ce fait : que, le boursouflement étant accompli, une température plus élevée détermine la fusion de l'obsidienne boursouflée en un verre homogène que la plus forte chaleur ne fait plus changer d'état. Ainsi la substance vitreuse aurait perdu la faculté de se vaporiser. Il faudrait alors, pour expliquer le phénomène, admettre dans un verre volcanique la présence d'une proportion limitée d'une matière vitreuse volatile qui serait dissipée pendant la tuméfaction. Ce verre, Spallanzani crut l'avoir trouvé condensé dans le col des matras en terre, un peu au-dessous de la masse boursouflée, formant un anneau émaillé.

Dans la calcination des produits volcaniques, Spallanzani recueillit toujours un peu d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. De 12 onces (367 grammes) d'obsidienne noire de Lipari, il en obtint $7^{gr},63$, soit 0,024. Dans une autre expérience, $5^{gr},61$: 0,0146. Rapportant à

([1]) SPALLANZANI, *Voyages dans les Deux-Siciles*, t. III, p. 236, 239, 241.

1 gramme de minéral, l'acide dosé à l'état de chlorure d'argent pesa $0^{gr},0003$ à $0^{gr},0005$ (1).

Avant d'entrer dans le détail de nos expériences, nous rappellerons quelle est la composition de l'obsidienne.

	Lipari (2).	Téné-riffe (3).	Inde (4).	Cerro de Navajas (5).	Guade-loupe (6).	Chatoyante de Platilla (7).	Puracé Popayan (8)
Silice	74,1	61,2	70,3	78,0	74,1	73,6	75,0
Alumine	13,0	19,0	8,6	10,0	10,4	14,2	10,7
Potasse	5,1	3,5	»	6,0	1,1	4,4	4,9
Soude	4,2	10,6	3,3	»	4,8	4,6	3,0
Chaux	0,1	0,6	4,6	1,0	2,1	»	»
Magnésie	0,3	0,2	1,7	»	0,4	1,4	3,0
Oxyde ferrique	2,7	4,2	10,5	2,0	6,9	1,8	2,7
Oxyde manganeux	»	0,3	0,3	1,6	0,8	»	»
Chlore	0,3	0,3	»	»	»	0,1	Traces
	99,8	99,9	99,3	98,6	100,6	100,1	99,3
Densités	2,35	2,53	2,47			2,36	2,34

L'obsidienne ne constitue pas une espèce, c'est une roche feldspathique analogue au pétrosilex, à la perlite, à la résinite, à la ponce, que Haüy nommait obsidienne scoriforme; les seuls principes qui s'y rencontrent capables de prendre l'état aériforme sont l'eau et le chlore. Ajoutons qu'il n'est pas impossible que des gaz occlus interviennent dans le phénomène d'expansion. En conséquence, nous nous sommes proposé de rechercher :

1° La perte que l'obsidienne subit à la température à laquelle a lieu sa tuméfaction ;

2° S'il y a émission de gaz permanents pendant cette tuméfaction ;

3° Les quantités d'eau et d'acide chlorhydrique éliminées ;

4° Les proportions de chlore contenues dans l'obsidienne, avant et après la tuméfaction.

---

(1) SPALLANZANI, *Voyages dans les Deux-Siciles*, t. III, p. 272, traduction.
(2) et (3) Abich. (4) Damour. (5) Vauquelin. (6) Ch. Sainte-Claire Deville.
(7) Damour. (8) Jos. Boussingault.

I. — Perte éprouvée par l'obsidienne exposée au feu.

Un fragment d'obsidienne, pesé à une balance sensible à $\frac{2}{10}$ de milligramme, était chauffé dans un creuset de platine : d'abord entre le rouge sombre et le rouge-cerise, puis à la température à laquelle s'accomplit le boursouflement. Dans quelques cas, la masse tuméfiée a été fondue à la chaleur blanche en un verre homogène et transparent. Après chaque opération, on prenait le poids de la matière.

Voici le résultat des pesées :

Obsidienne de Popayan.

On la rencontre en fragments peu volumineux, disséminés sur le terrain trachytique du volcan de Puracé. Les terres arables en renferment de nombreuses esquilles.

Les Indiens la désignent sous le nom de *piedra de rayo* (pierre du tonnerre) : densité 2,34, noir brun par réflexion; transparente, gris enfumé; raye le verre, comme, au reste, toutes les obsidiennes.

Au chalumeau, se boursoufle en se décolorant.

Poids du fragment......	$0^{gr},9885$	
Chauffé au rouge sombre, a pesé...............	0,9880	
Perte..........	0,0005	
Chauffé au rouge orangé, boursouflé..........	0,9830	
Perte totale.....	0,0055	Pour 1 gramme $0^{gr},00556$

Obsidienne de la vallée de Mexico.

Noire en masse; faible reflet, gris cendré par transparence. Densité, 2,37.

	gr
Poids du fragment......	4,9700
Chauffé au rouge sombre.	4,9700
Perte..........	0,0000
Après boursouflement....	4,9595
Perte totale.....	0,0105 Pour 1 gramme 0^{gr},00211

Obsidienne à reflet métallique du Mexique.

Vert olivâtre par transparence; fond difficilement au chalumeau sans se boursoufler. Densité, 2,366.

	gr
Poids du fragment......	3,9935
Chauffé au rouge sombre.	3,9930
Perte..........	0,0005
Chauffé au rouge orangé.	3,9910
Perte totale.....	0,0025 Pour 1 gramme 0^{gr},00063

La tuméfaction a été peu prononcée, c'est à peine si le volume initial a été doublé.

Le reflet métallique argentin est légèrement irisé; l'aspect de cette obsidienne ressemble à celui que présente le verre ordinaire qui est resté enfoui dans la terre.

Obsidienne du Lake Co (*Californie*).

Noire en masse, grise par transparence; quelques points blancs disséminés dans la pâte vitreuse.

	gr
Poids du fragment......	4,9800
Chauffé au rouge sombre.	4,9790
Perte..........	0,0010
Après boursouflement....	4,9750
Perte totale.....	0,0050 Pour 1 gramme 0^{gr},00104

Obsidienne d'Astsango, volcan voisin de l'Antisana (Équateur).

Aspect porphyroïde, grains blancs empâtés dans une pâte noire vitreuse.

	gr	
Poids du fragment......	2,9685	
Chauffé au rouge sombre.	2,9675	
Perte..........	0,0010	
Après boursouflement....	2,9650	
Perte totale.....	0,0035	Pour 1 gramme 0^{gr},00118

Obsidienne du Caucase (rapportée par M. Ed. Guillemin).

Noire, jaspée de brun, gris enfumé par transparence. Densité 2,37.

Au chalumeau, fond sur les bords en un verre bulleux.

	gr	
Poids du fragment......	4,3773	
Chauffé au rouge sombre..	4,3773	
Perte.....	0,0000	
Après boursouflement...	4,3700	
Perte totale.....	0,0073	Pour 1 gramme, 0^{gr},00167

Obsidienne du Cerro de las Navajas (Mexique) (rapportée par M. Ed. Guillemin).

Noire, vert olive foncé par transparence.

	gr	
I. Poids du fragment....	4,8450	
Chauffé au rouge sombre..	4,8437	
Perte.....	0,0013	
Après boursouflement...	4,8280	
Perte.....	0,0170	Pour 1 gramme, 0^{gr},00350

	gr	
II. Poids du fragment...	4,5835	
Chauffé au rouge sombre.	4,5820	
Perte.....	0,0015	
Après boursouflement...	4,5690	
Perte totale...	0,0145	Pour 1 gramme, 0^{gr},0031

Cette obsidienne était exploitée par les Aztèques pour en faire des armes, des instruments tranchants.

Obsidienne d'Islande.

En galets arrondis, noire en masse; gris enfumé par transparence. Densité, 2,35.

Poids du fragment......	$3^{gr},4586$	
Après boursouflement...	3,4430	
Perte totale...	0,0156	Pour 1 gramme, $0^{gr},0045$

Obsidienne chatoyante de Platilla (Mexique).

Vert olive par transparence. Reflet aventuriné, soyeux; jaune verdâtre par réflexion. Densité, 2,36.

Au chalumeau, fond sur les bords en un verre bulleux.

Poids du fragment......	$2^{gr},3220$	
Après boursouflement...	2,3120	
Perte totale...	0,0100	Pour 1 gramme, $0^{gr},00690$

Obsidienne de Lipari.

Noire par réflexion, teinte enfumée par transparence. Densité, 2,37.

Au chalumeau, fond en un verre bulleux.

Poids du fragment......	$2^{gr},4520$	
Après boursouflement...	2,4420	
Perte.....	0,0100	
Après fusion au rouge blanc	2,4340	
Perte totale...	0,0180	Pour 1 gramme, $0^{gr},0073$

Obsidienne de Siccipamba, près Quito (Équateur).

I. Noire par réflexion, gris enfumé par transparence. Quelques points blancs dans une pâte vitreuse. Densité, 2,35. Au chalumeau, fond en un verre bulleux.

Poids du fragment......	1,9320 gr	
Après boursouflement...	1,9275	
Perte totale...	0,0045	Pour 1 gramme, 0gr,0023
II. Poids du fragment....	2,5000	
Après boursouflement et fusion...............	2,4940	
Perte totale...	0,0060	Pour 1 gramme, 0gr,0024

Résumé.

		Perte pendant la tuméfaction.
Obsidienne	de Puracé................	0,00556
»	de la vallée de Mexico.......	0,00211
»	à reflet métallique (Mexique)..	0,00630
»	de Californie...............	0,00104
»	Astsango (Équateur)........	0,00118
»	du Caucase...............	0,00166
»	Cerro de las Navajas (moyenne).	0,00330
»	d'Islande..................	0,00450
»	chatoyante de Platilla (Mexique)	0,00690
»	de Lipari..................	0,00730
»	de Siccipamba (moyenne).....	0,00235

Généralement ces obsidiennes, après la tuméfaction, avaient augmenté de deux à sept fois leur volume. Au reste, il y a lieu de croire que la grosseur du fragment, la rapidité avec laquelle ce fragment est porté au rouge blanc ont de l'influence sur l'expansion du minéral. En jetant dans un creuset de platine, chauffé à la température de la fusion du fer, un morceau d'obsidienne de Lipari, le gonflement eut lieu presque instantanément, et la masse tuméfiée, extrêmement légère, était quinze à vingt fois aussi volumineuse que le fragment de minéral qui l'avait produite.

Dans toutes les expériences, au rouge obscur, l'obsidienne n'a éprouvé qu'une perte nulle ou insignifiante.

II. — Expériences pour rechercher s'il y avait émission de gaz permanent pendant la tuméfaction de l'obsidienne.

On introduisait le minéral en fragments dans une cornue de porcelaine, en relation avec une pompe pneumatique à mercure construite par Alvergniat. On pouvait ainsi faire tuméfier l'obsidienne dans le vide et recueillir les gaz qui s'en dégageraient. Avant de procéder à une expérience, on s'assurait de l'imperméabilité du vase en le maintenant vide d'air pendant quelques heures, d'abord à la température ordinaire, ensuite après l'avoir porté à la chaleur blanche. Cette seconde épreuve est indispensable, parce que telle cornue imperméable, quand elle est soumise à froid à la pression atmosphérique, devient quelquefois perméable à une température élevée ; par l'effet du vide, il apparaît alors sur les parois internes de la porcelaine des ampoules plus ou moins saillantes produites par le gonflement du vernis feldspathique qui, étant amolli par la chaleur, cède à la pression extérieure exercée à travers la porcelaine. L'intrusion de gaz venant du dehors est d'autant plus à redouter dans ce genre de recherches qu'elle a souvent lieu avec une telle lenteur qu'elle pourrait passer inaperçue.

Par exemple, en huit ou dix heures, il arrive quelquefois qu'il ne pénètre que quelques centimètres cubes de gaz dans une cornue vide d'air et maintenue au blanc. Ces gaz sont, en partie, combustibles, parce qu'ils viennent du foyer ; ils consistent en oxyde de carbone, en hydrogène mêlés à de l'acide carbonique, à de l'azote [1]. Toutefois cette introduction accidentelle de gaz a ce caractère qu'elle ne s'arrête pas pour minime qu'elle soit. Lorsque, au con-

---

[1] Nous avons plusieurs fois constaté la nature de ces gaz par l'analyse.

traire, la porcelaine est imperméable, si l'on porte la cornue au rouge, après avoir fait le vide, il en sort bien quelques bulles quand on commence à la chauffer par suite de la dilatation de l'air d'ailleurs très-raréfié que la pompe pneumatique n'a pas enlevé, mais le dégagement cesse bientôt, et le volume de gaz ainsi expulsé ne dépasse guère 1 centimètre cube pour une cornue d'une capacité de 100 à 150 centimètres cubes. C'est une constante dont il faudrait tenir compte dans les cas où il y aurait une émission de gaz.

Le volume de gaz que nous avons pu extraire des obsidiennes par les moyens que nous venons d'indiquer, en employant des vases de porcelaine imperméable, a toujours été très-faible, bien que nous opérions sur d'assez fortes quantités de matières introduites en fragments dans l'appareil.

I. $20^{gr},5$ d'obsidienne de Lipari ont donné :

	cc
Azote	5,2
Acide carbonique	1,1
	6,3 (1)

En ajoutant au gaz séparé de l'acide carbonique un volume déterminé d'oxygène et du gaz de la pile, on s'est assuré, après la détonation, qu'il n'y avait pas de gaz combustible.

II. De 20 grammes de la même obsidienne on a retiré :

Gaz . . . . $1^{cc},5$ (2)

	Gaz	Température.	Pression.	Gaz réduit.
	cc	o	mm	cc
(1)	8,0	12	623,5	6,3
Après l'absorption par la potasse :				
	7,1	12	583	5,2

(2) Gaz, 2 centimètres cubes ; température, 10 degrés; pression, 585 millimètres; gaz réduit, $1^{cc},5$. On n'a pas séparé l'acide carbonique.

III. 20 grammes du Cerro de las Navajas ont fourni :

	cc
Azote	0,14
Acide carbonique	1,20
	1,34 (¹)

IV. De 15 grammes, retiré :

	cc
Acide carbonique	2,43
Azote	0,42
	2,85 (²)

On n'a pas trouvé de gaz combustible.

V. De 15 grammes :

Gaz . . . . 2cc,2 (³)

VI. 15 grammes de l'obsidienne de Platilla ont donné :

Gaz 1cc,0

VII. 12 grammes d'obsidienne de Lipari ont donné :

	cc
Gaz	3,95 (⁴)
Après l'action de la potasse A	1,45 (⁵)
Acide carbonique	2,50

	Gaz.	Température.	Pression.	Gaz réduit.
	cc	o	mm	cc
(¹)	1,8	10	587	1,34
Après KaO :				
	0,2	10	557	0,14

	Gaz.	Température.	Pression.	Gaz réduit.
	cc	o	mm	cc
(²)	3,9	7,0	572	2,85
Après KaO :				
	0,6	7,0	544,5	0,42

(³) Gaz, 3cc,0; température, 5°,0; pression, 571 millimètres; gaz réduit, 2cc,2.

(⁴) Sans correction pour le gaz resté dans la cornue après le vide. Gaz, 5cc,4; température, 7°,0; pression, 572mm,0; gaz réduit, 3cc,95.

(⁵) Gaz, 2cc,05; température, 7°,0; pression, 549mm,4; gaz réduit, 1cc,45.

Résidu A + oxygène............	4,54 [1]
Après addition de gaz de la pile et détonation..................	3,96 [2]
Gaz disparu....................	0,58

Le gaz résidu n'a pas sensiblement diminué de volume en présence de la potasse; la disparition de $0^{cc},58$ de gaz indiquerait $0^{cc},38$ de gaz hydrogène.

Les $3^{cc},95$ de gaz extraits de l'obsidienne seraient formés de :

	cc
Acide carbonique...............	2,50
Azote $1^{cc},45 - 0^{cc},38$............	1,07
Hydrogène....................	0,38
	3,95

VIII. 20 grammes d'obsidienne de Cerro de las Navajas ont donné :

Gaz.........................	9,55 [3]
Après l'action de la potasse A......	6,94 [4]
Acide carbonique...............	2,61

	cc
Résidu A + oxygène....................	18,3 [5]
Après addition de gaz de la pile et détonation..	18,2 [6]

Il n'y a pas eu diminution dans le volume du gaz.

Les $9^{cc},55$ de gaz extraits de l'obsidienne contenaient :

	cc
Acide carbonique...............	2,61
Azote........................	6,94
	9,55

Il n'y avait pas de gaz combustibles. Après la détonation il ne s'était pas produit d'acide carbonique.

---

(1) Gaz, $6^{cc},4$; température, $7^{o},0$; pression, $552^{mm},4$; gaz réduit, $4^{cc},54$.

(2) Gaz, $5^{cc},75$; température, $7^{o},0$; pression, $536^{mm},4$; gaz réduit, $3^{cc},96$.

(3) Sans correction pour l'erreur constante. Gaz, $11^{cc},75$; température, $7^{o},0$; pression, $636^{mm},0$; gaz réduit, $9^{cc},55$.

(4) Gaz, $8^{cc},9$; température, $6^{o},0$; pression, $605^{mm},8$; gaz réduit, $6^{cc},94$.

(5) Gaz, $20^{cc},8$; température, $5^{o},5$; pression, $681^{mm},8$; gaz réduit, $18^{cc},3$.

(6) Gaz, $20^{cc},3$; température, $6^{o},5$; pression, $698^{mm},3$; gaz réduit, $18^{cc},2$.

IX. De 15 grammes d'obsidienne de Cerro de las Navajas on a obtenu :

Gaz privé d'acide carbonique A.....	$1^{cc},71$ [1]
A + oxygène....................	6,83 [2]
Après addition de gaz de la pile et détonation....................	6,92 [3]

X. Dans cette expérience, on s'est proposé de faire tuméfier l'obsidienne dans un tube de porcelaine reconnu imperméable, traversé par un courant de gaz acide carbonique.

On avait placé dans le tube 50 grammes d'une obsidienne du Mexique rapportée par M. Méhédin.

Le gaz acide carbonique, en sortant de l'appareil, se rendait dans une forte solution de potasse que contenait une cloche posée sur la cuve à mercure. Par cette disposition, on ne pouvait recueillir l'acide carbonique qui se serait dégagé du minéral. On s'était uniquement proposé de constater une fois de plus le peu de volume de gaz produit pendant la tuméfaction.

On a chauffé graduellement le tube en porcelaine après l'avoir balayé par un courant soutenu d'acide carbonique, afin d'expulser complétement l'air atmosphérique, c'est-à-dire jusqu'à ce que le gaz acide carbonique qui en sortait fût entièrement absorbable par la potasse.

Les 50 grammes d'obsidienne ont donné :

Gaz..........................	$2^{cc},3$ [4]

Ce faible volume de gaz était vraisemblablement de l'azote, puisqu'il ne devait pas contenir d'acide carbonique. On crut inutile d'y rechercher un gaz combustible, par la

---

[1] Gaz, $2^{cc},0$; température, $6^{o},0$; pression, $666^{mm},5$; gaz réduit, $1^{cc},71$.
[2] Gaz, $8^{cc},4$; température, $6^{o},0$; pression, $630^{mm},5$; gaz réduit, $6^{cc},83$.
[3] Gaz, $8^{cc},5$; température, $6^{o},0$; pression, $632^{mm},5$; gaz réduit, $6^{cc},92$.
[4] Gaz, $2^{cc},5$; température, $18^{o},0$; pression, $743^{mm},6$; gaz réduit, $2^{cc},3$.

raison que de l'acide carbonique, en se dissociant, pouvait avoir apporté des traces d'oxyde de carbone.

Nous réunirons ici les volumes de gaz retirés des obsidiennes.

			gr		cc
I.	Obsidienne	de Lipari...	20,5	Acide carbonique et azote.............	6,3
II.	»	de Lipari...	20,0	Acide carbonique et azote........	1,5
III.	»	las Navajas..	20,0	Acide carbonique et azote............	1,35
IV.	»	las Navajas..	15,0	Acide carbonique et azote.............	2,85
V.	»	las Navajas..	15,0	Acide carbonique et azote.............	2,2
VI.	»	Platilla.....	15,0	Acide carbonique déduit, azote........	1,0
VII.	»	de Lipari....	12,0	Acide carbonique, azote et hydrogène..	3,95
VIII.	»	las Navajas..	20,0	Acide carbonique et azote.............	9,55
IX.	»	las Navajas..	15,0	Acide carbonique déduit, azote........	1,7
X.	»	Mexique....	50,0	Acide carbonique déduit, azote........	2,3
			202,5		32,6

Le volume de gaz sorti de $202^{gr},5$ d'obsidienne a été de $32^{cc},6$, soit pour 1 gramme $0^{cc},16$, dont le poids doit approcher de $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de milligramme, et c'est là un maximum, car on n'a pas, dans tous les cas, retranché l'erreur constante attribuable à l'air dilaté resté dans les appareils, à cause de l'imperfection du vide. Ce gaz, en proportion aussi restreinte, en supposant même qu'il soit occlus dans le minéral, ne saurait intervenir dans le boursouflement; il occupe probablement les petites cavités très-inégalement réparties que l'on aperçoit, sans le secours de la loupe, dans un grand nombre de verres volcaniques. Cette inégalité dans la répartition de ces vésicules explique parfaitement les différences considérables que l'on remarque dans le volume de gaz obtenu d'une obsidienne venant de la même localité. Nous ajouterons que, dans plusieurs cas, le boursouflement s'est accompli sans qu'on ait recueilli de gaz.

III. — Dosage de l'eau et de l'acide chlorhydrique dégagés pendant la tuméfaction de l'obsidienne.

En chauffant des fragments d'obsidienne dans une cornue de porcelaine vide d'air, on voit apparaître un liquide incolore, limpide, dans le tube de verre qui réunit l'appareil à la pompe pneumatique; c'est de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique *pur*, qui est bientôt dissipée, la vaporisation étant favorisée par l'effet du vide. En brisant la cornue, on trouve, au-dessus de la masse tuméfiée, près de la naissance du col, un anneau formé d'une substance blanche, farineuse, à réaction acide; c'est un mélange de chlorures alcalins et terreux dû, dans notre opinion, à l'action du gaz chlorhydrique sur les éléments de la porcelaine; c'est certainement cette matière que Spallanzani a pris pour de la vapeur de verre condensée.

Pour recueillir l'eau et l'acide dégagé du minéral, le col de la cornue fut mis en communication avec la pompe par un tube de verre disposé de façon à recevoir de la potasse récemment fondue, exempte de chlorure. On en prenait le poids avant et après la tuméfaction; en maintenant le vide pendant deux ou trois heures, l'eau et l'acide passaient dans l'alcali.

On dissolvait la potasse; la dissolution acidifiée par de l'acide nitrique pur était additionnée de nitrate d'argent. Le chlorure d'argent précipité donnait le chlore que l'on a exprimé en acide chlorhydrique. En retranchant l'acide du poids acquis par le tube à potasse, on avait le poids de l'eau. Il restait à connaître le chlore contenu dans le très-léger dépôt formé dans le col de la cornue. Par un lavage, on enlevait ce dépôt, on filtrait et, dans la liqueur filtrée acidifiée par l'acide nitrique, on précipitait le chlore par le nitrate d'argent. Ce chlore représentait l'acide chlorhydrique que le tube à potasse n'avait pas fixé.

Nous réunissons ici les dosages de l'eau et de l'acide chlorhydrique fournis par les obsidiennes de cinq différentes localités.

	Dosé dans 15 grammes.		Rapportant à 1 gramme.		
	Eau.	Acide chlorhydrique.	Eau.	Acide chlorhydrique.	Substances volatiles.
	gr	gr	gr	gr	gr
Obsidienne de las Navajas [1]..	0,0416	0,01552	0,00277	0,00104	0,00381
Obsidienne d'Islande [2]......	0,05915	0,00863	0,00394	0,000575	0,004515
Obsidienne chatoyante [3]....	0,0955	0,01685	0,00636	0,00112	0,00748
Obsidienne de Lipari [4]......	0,0707	0,02165	0,004713	0,00144	0,006153
Obsidienne de Siccipamba [5]..	0,01822	0,00280	0,00121	0,000186	0,001396

L'eau, l'acide chlorhydrique recueillis sont les matières volatiles éliminées pendant la tuméfaction; pour savoir s'ils en constituent la totalité, il faut comparer leur poids à la perte éprouvée par l'obsidienne quand on la fait tuméfier dans un creuset de platine.

---

(1) Eau et acide condensés dans la potasse.... 0gr,052
AgCl donnant l'acide condensé........... 0,041
AgCl donnant l'acide des chlorures fixes.. 0,020

(2) Eau et acide condensés dans la potasse.... 0gr,066
AgCl donnant l'acide condensé.......... 0,027
AgCl donnant l'acide des chlorures fixes.. 0,007

(3) Eau et acide condensés dans la potasse... 0gr,107
AgCl donnant l'acide condensé........... 0,045
AgCl donnant l'acide des chlorures fixes.. 0,021

(4) Eau et acide condensés dans la potasse... 0gr,086
AgCl donnant l'acide condensé.......... 0,060
AgCl donnant l'acide des chlorures fixes.. 0,025

(5) Eau et acide condensés dans la potasse.... 0gr,020
AgCl donnant l'acide condensé.......... 0,007
AgCl donnant l'acide des chlorures fixes.. 0,004

		Eau et acide recueillis dans la tuméfaction opérée en vase clos.	Perte éprouvée dans la tuméfaction opérée en vase ouvert.
Obsidienne	de las Navajas..	0,00381	0,00330 (moyenne)
»	Chatoyante.....	0,00748	0,00690
»	Siccipamba....	0,00140	0,00235 (moyenne)
»	Islande.......	0,00451	0,00450
»	Lipari........	0,00615	0,00730
		0,02335	0,02435

En exceptant l'obsidienne de Siccipamba, le poids de l'eau et de l'acide chlorhydrique réunis ne diffère pas notablement de la perte par la calcination. En comparant la somme des produits recueillis en vase clos à la somme des pertes qui ont eu lieu en vase ouvert, la différence n'atteint pas 1 milligramme, différence que l'on peut expliquer par cette circonstance que, dans la calcination en vase clos de 15 grammes d'obsidienne, la température n'agit pas avec autant d'énergie que sur 3 ou 4 grammes de matière chauffée dans un creuset.

IV. — Dosage du chlore dans l'obsidienne avant et après la tuméfaction.

L'acide chlorhydrique dégagé de l'obsidienne n'est pas à l'état libre dans le minéral. L'eau dans laquelle on fait digérer le minéral réduit en poudre impalpable n'acquiert pas une réaction acide; elle est légèrement troublée par un sel d'argent. Le gaz acide chlorhydrique résulte de l'action de la silice sur les chlorures s'exerçant à une température élevée en présence de la vapeur d'eau. Après avoir été tuméfiée, une obsidienne doit contenir moins de chlorure. Cela semble évident; néanmoins, il nous a paru intéressant de s'en assurer en dosant le chlore avant et après

le boursouflement. Voici le procédé d'analyse que nous avons suivi :

L'obsidienne en poudre fine était mélangée avec cinq fois son poids de carbonate de soude anhydre ([1]), le mélange maintenu en fusion dans un creuset de platine pendant une heure; quand la masse fondue était bien homogène, on laissait refroidir; on faisait bouillir la matière concassée, avec une grande quantité d'eau, dans une capsule de platine, jusqu'à désagrégation complète. On ajoutait ensuite un excès de carbonate d'ammoniaque dissous, destiné à précipiter la silice entrée en dissolution; l'ébullition était continuée jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale. On filtrait, en lavant à l'eau chaude, et l'on précipitait, dans la liqueur claire, les dernières portions de silice par une solution d'oxyde de zinc dans le carbonate d'ammoniaque. Après un repos de quelques heures, une nouvelle filtration donnait une liqueur qui, acidulée par l'acide nitrique, était additionnée de nitrate d'argent. Le chlorure d'argent était recueilli sur un petit double filtre, dont l'un servait de tare, lavé à l'eau chaude et pesé après dessiccation.

Le chlore a été dosé dans des obsidiennes de cinq localités. On a fondu l'obsidienne boursouflée au feu Schlœsing, avant de l'attaquer par le carbonate de soude.

	Obsidienne avant la tuméfaction.		Obsidienne après la tuméfaction.	
	Matière employée.	Chlorure d'argent.	Matière employée.	Chlorure d'argent.
	gr	gr	gr	gr
Las Navajas..	1,949	0,0200	2,950	0,0105
Islande......	2,500	0,0190	2,500	0,0095
Chatoyante...	2,500	0,0245	2,500	0,0095
Lipari.......	2,500	0,0270	2,500	0,0130
Siccipamba...	2,500	0,0085	2,500	0,0065

([1]) Tous les réactifs employés étaient complétement exempts de chlore.

Rapportant à 1 gramme, en exprimant le chlore en acide chlorhydrique, on a :

Localités.	Acide chlorhydrique avant la fusion.	après la fusion.	disparu.	recueilli pendant le boursouflement.
	gr	gr	gr	gr
Las Navajas....	0,002550	0,000904	0,001646	0,00104
Islande.........	0,001936	0,000968	0,000968	0,000575
Chatoyante.....	0,002497	0,000968	0,001529	0,00112
Lipari..........	0,002750	0,001327	0,001423	0,00144
Siccipamba.....	0,000870	0,000662	0,000208	0,00190

L'obsidienne, en se tuméfiant, ne perd pas tout le chlore qui s'y trouve, et la quantité d'acide chlorhydrique dégagée a été sensiblement plus forte que celle recueillie pendant la tuméfaction en vase clos, et cela par la raison que nous avons déjà donnée, une température plus élevée et mieux répartie dans la matière exposée au feu.

Si l'on suppose que, dans l'obsidienne, le chlore est combiné au sodium, en partant des dosages précédents, il y aurait pour 1 gramme :

	Chlorure de sodium.	Chlore.
	gr	gr
Dans l'obsidienne de las Navajas.....	0,00409	0,002480
» Islande.	0,00309	0,001875
» Platilla, Mexique.	0,00221	0,001341
» Lipari.........	0,00440	0,002739
» Siccipamba.. ..	0,00347	0,002089

Il est à remarquer que le chlore, dans l'obsidienne de Lipari et de Platilla, s'accorde avec les nombres trouvés par Abich et par l'un de nous.

Prenant une moyenne, on aurait :

	Chlorure de sodium.
	gr
Avant la tuméfaction.........	0,00345
Après la tuméfaction.........	0,00155
Différence............	0,00190

Nécessairement l'eau contenue dans l'obsidienne, environ $0^{gr},004$, est expulsée en totalité pendant le boursou-

flement. Au rouge-cerise, nous le répétons, l'eau reste dans le minéral, bien que la température doive approcher de 800 degrés et que, par conséquent, sa tension soit considérable. C'est lorsque la chaleur est assez intense pour affaiblir la cohésion, au rouge-orange, que la vapeur aqueuse, le gaz acide chlorhydrique s'échappent instantanément de tous les points du minéral ramolli, mais encore très-consistant, en produisant une sorte d'écume remplie d'une foule de vacuoles dispersées dans un verre incolore. C'est à cause de son peu de fusibilité que la masse tuméfiée prend et conserve la disposition cellulaire. Il faudrait, en effet, pousser la température jusqu'au degré de la fusion du fer pour la liquéfier.

L'eau, par l'expansion que sa vapeur acquiert quand cesse la pression qu'elle supporte dans l'obsidienne chauffée au rouge, joue le rôle principal dans la tuméfaction. Cela est si vrai que, en soustrayant cette eau, la tuméfaction n'a plus lieu. Si l'obsidienne en morceau ne laisse pas échapper l'eau qu'elle renferme, il n'en est plus ainsi lorsqu'elle est en poudre; chaque particule l'abandonne alors, même au-dessous du rouge; on arrive ainsi à obtenir une obsidienne anhydre ne se boursouflant plus, et fondant en un verre faiblement coloré, sans rien perdre de son poids.

	gr
1gr,5035 d'obsidienne de Lipari, après avoir été broyée en poudre impalpable dans un mortier d'agathe, a pesé.	1,5030
Après trois jours passés dans le vide sec..........	1,5030
Après avoir été chauffée pendant cinq minutes au rouge sombre naissant..........................	1,4965
Perte........................	0,0065
Maintenue pendant quinze minutes à la même température..................................	1,4960
Perte........................	0,0005
Perte totale.....................	0,0070
Pour 1 gramme de matière....................	0,0047

C'est précisément l'eau dosée dans l'obsidienne de Lipari, en la faisant boursoufler dans le vide, en vase clos.

En résumé, nos expériences paraissent établir que la tuméfaction de l'obsidienne, exposée à une température élevée, n'est pas due à la mise en liberté de gaz occlus dans le minéral, comme le soupçonnait de Humboldt, ni à la volatilisation d'une substance vitreuse, comme le croyait Spallanzani. La tuméfaction est occasionnée par une émission subite de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique, qui se manifeste aussitôt que la cohésion de l'obsidienne, affaiblie par la chaleur, cesse d'être un obstacle à l'expansion de ces fluides élastiques.

DU MOUVEMENT DESCENDANT DES LIQUIDES, COMPARÉ A LEUR MOUVEMENT ASCENDANT SPONTANÉ DANS LES TUBES CAPILLAIRES;

Par M. C. DECHARME.

L'étude du *mouvement ascendant* des liquides dans les tubes capillaires [1] m'a conduit naturellement à celle du *mouvement descendant,* considéré dans ces mêmes tubes et défini comme il suit.

Lorsqu'on a élevé un liquide par aspiration dans un tube capillaire à une *hauteur double* de celle qu'il atteint par ascension spontanée, et qu'on l'abandonne à lui-même, on le voit redescendre d'un mouvement retardé, d'autant plus ralenti que le niveau descendant se rapproche davantage

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXIV, p. 936, 1074 et 1300, séances des 1 et 15 avril 1872. — *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XXVII, p. 228; octobre 1872.

de la hauteur capillaire finale, l'extrémité inférieure du tube affleurant toujours le liquide du vase.

Ce mouvement est-il uniformément retardé? Les vitesses, pour des points équidistants du niveau final, sont-elles les mêmes dans le mouvement descendant et dans le mouvement ascendant? c'est-à-dire les deux courbes figuratives de ces deux mouvements, pour un même liquide (les autres conditions étant d'ailleurs identiques), sont-elles symétriques l'une de l'autre, ou sont-elles dissymétriques? En un mot, quelle est la nature de ce mouvement descendant?

Pour répondre à ces questions il suffira de présenter le tableau des résultats numériques d'expériences comparatives, faites dans des conditions identiques de part et d'autre.

Mouvement descendant (hauteur capillaire = 2 h) *comparé au mouvement ascendant* (hauteur = h).

Eau distillée. Tube III (diamètre = $0^{mm},18639$); $\alpha = 90^{o}$; $\theta = 11^{o},5$.

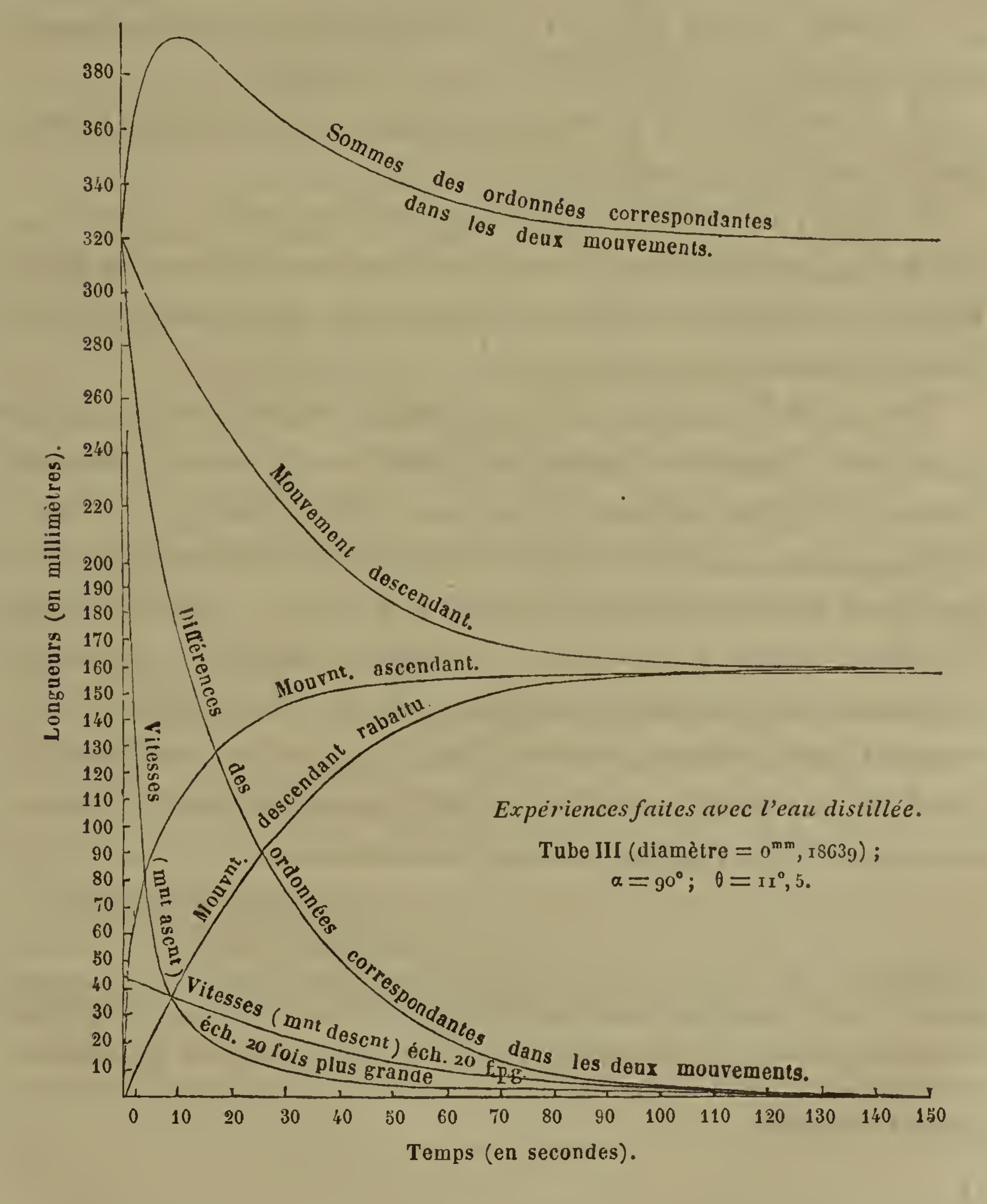
TEMPS en secondes.	MOUVEMENT DESCENDANT. Ordonnées en hauteur : $2h = 321^{mm},4$	MOUVEMENT DESCENDANT. Vitesses.	MOUVEMENT ASCENDANT. Ordonnées en hauteur : $h = 160^{mm},7$.	MOUVEMENT ASCENDANT. Vitesses.	SOMMES des ordonnées dans les deux mouvements	DIFFÉRENCES des ordonnées dans les deux mouvements	ORDONNÉES du mouvement descendant rabattu.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1...	316,6	2,18	43,5	12	360,1	273,1	4,8
2...	312,2	2,12	60	7,2	372,2	252,2	9,2
3...	308,1	2,07	72	4,9	380,1	236,1	13,3
4...	304,9	2,02	81,2	3,6	386,1	223,7	16,5
5...	300	1,97	87,5	3,05	387,5	212,5	21,4
6...	296	1,93	94	2,57	390	202	25,4
8...	288	1,79	103	2,02	391	185	33,4
10...	280,6	1,75	110,5	1,62	391,1	170,1	40,8
12...	273,3	1,66	117,2	1,3	390,5	156,1	48,1
15...	263	1,55	124,3	1,08	387,3	138,7	58,4
20...	247,3	1,38	133,4	0,76	380,7	113,9	74,1
30...	221	1,09	144,5	0,40	365,5	76,5	100,4
40...	200,4	0,82	151	0,22	351,4	49,4	121,0
50...	186	0,58	154,4	0,13	340,4	31,6	135,4
60...	176,5	0,40	156,4	0,086	332,9	20,1	141,9
80...	166,2	0,17	158,5	0,035	324,7	7,7	155,2
100...	162,3	0,06	159,3	0,015	321,6	3,0	159,1
120...	161	0,03	159,7	0,01	320,7	1,3	160,4
147...	160,7	0,00	159,8	"	320,5	0,9	160,7
150...	"	"	159,9	"	"	"	"

De ce tableau se déduisent immédiatement les conséquences suivantes :

1° Le mouvement *descendant*, comme il a été défini, n'est pas uniformément retardé; les ordonnées de la courbe qui représente ce mouvement ne sont pas entre elles comme les carrés des temps de chute; en un mot, cette courbe

n'est pas une parabole et s'éloigne même notablement de cette forme.

2° Le *mouvement descendant* n'est pas symétrique du *mouvement ascendant*, pour un même liquide, les autres circonstances étant d'ailleurs identiques dans les deux cas. Les courbes figuratives de ces mouvements diffèrent essentiellement, surtout vers l'origine, comme le montre la figure suivante ([1]).



([1]) On pourrait choisir, pour point de départ de la chute, une hauteur différente de $2h$, par exemple celle qui correspondrait à une durée du

Ce tableau montre en outre que, pour l'eau : 1° la *durée* du mouvement descendant de hauteur $= 2h$ diffère peu de celle du mouvement ascendant, mais lui est inférieure;

2° Les *vitesses* correspondant à des temps égaux, dans ces deux mouvements, présentent, au contraire, des différences très-grandes, surtout vers l'origine du mouvement;

3° La *somme* des ordonnées correspondantes dans les deux mouvements offre l'exemple d'un maximum, vers la 9e seconde, ce qui produit un changement de sens dans la courbe figurative des résultats numériques;

4° La *différence* de ces ordonnées donne lieu à une courbe analogue à celle des vitesses;

5° Enfin la courbe du mouvement descendant, *rabattue* sur celle du mouvement ascendant, met en évidence la différence essentielle des deux courbes, et, par suite, celle des deux espèces de mouvements.

Il résulte d'autre part, d'un grand nombre d'expériences faites sur plus de cinquante liquides, de nature très-diverse, tels que : acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, potasse, soude, sels d'ammoniaque et de soude (inorganiques et organiques), alcool, éther, etc., que la durée du mouvement descendant (observée dans des tubes soit verticaux, soit inclinés) est plus grande que celle du mouvement ascendant correspondant, et que cette différence est d'autant plus accusée que le liquide est moins fluide, comme le montrent les exemples suivants :

---

mouvement descendant égale à celle du mouvement ascendant. On serait porté à croire que, dans ce cas, les ordonnées et les vitesses correspondant à des temps égaux deviendront égales. Il n'en est rien; les deux mouvements sont encore très-différents; l'expérience le constate sans laisser le moindre doute à cet égard.

Expériences faites avec un tube de diamètre $= 0^{mm},35545$, *incliné à* 45°.

	Durée du mouvement (en secondes)	
	descendant.	ascendant.
Éther sulfurique	$3^{s}\frac{1}{2}$	$2^{s}\frac{1}{2}$
Alcool	25	22
Oléate de soude	130	90
Acide sulfurique	150	125
Potasse (en dissolution aqueuse très-concentrée)	190	150

En résumé, le mouvement *descendant* (de hauteur $2h$) d'un liquide dans un tube capillaire diffère du mouvement ascendant de ce liquide (à la hauteur normale h); les courbes figuratives de ces mouvements sont loin d'être symétriques, et s'éloignent très-sensiblement l'une et l'autre de la forme parabolique. La durée du mouvement descendant est généralement plus grande que celle du mouvement ascendant, et la surpasse d'autant plus que le liquide en expérience est moins fluide.

Comme dans le mouvement ascendant, un accroissement de température amène ici une augmentation de vitesse pour tous les liquides, sans excepter l'eau elle-même, dans le voisinage du maximum de densité, mais les différences de vitesses et de durées dans les deux mouvements se maintiennent, quoique en diminuant un peu, et les courbes correspondantes conservent les mêmes allures respectives.

TRANSFORMATION DE L'ÉTHYLNAPHTALINE EN ACÉNAPHTÈNE;

PAR MM. BERTHELOT ET BARDY.

---

1. L'acénaphtène est un beau carbure cristallisé, obtenu synthétiquement par l'un de nous ([1]), en faisant réagir au rouge l'éthylène ou l'acétylène sur la naphtaline :

$$C^4H^2 + C^{20}H^8 = C^4H^2, C^{20}H^8 ;$$

il se rencontre aussi dans le goudron de houille. Il diffère par 2 équivalents d'hydrogène d'un autre carbure, l'éthylnaphtaline, préparée par MM. Fittig et Remsen, au moyen de la naphtaline bromée, de l'éther iodhydrique et du sodium ; ce dernier peut être représenté par l'association des éléments de l'éthylène avec ceux de la naphtaline

$$C^4H^4, C^{20}H^8.$$

Nous avons pensé que l'éthylnaphtaline pourrait être changée en acénaphtène d'une manière directe, soit par voie humide, soit par voie pyrogénée, et nous avons réussi, en effet, à opérer cette transformation par les mêmes méthodes qui ont permis à l'un de nous d'opérer une transformation parallèle, celle de l'éthylbenzine en styrolène (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 153).

2. *Méthode pyrogénée.* — L'éthylnaphtaline, dirigée à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, s'y décompose entièrement, ou à peu près, tandis qu'elle traverse sans altération notable un tube de verre chauffé au rouge sombre. Au rouge vif, elle donne naissance à une grande quantité de naphtaline, comme il était facile de le prévoir, et à une proportion notable d'acénaphtène. Ce dernier carbure a été isolé par des distillations fractionnées, suivies

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 226.

d'une sublimation lente à 100 degrés, qui l'a fourni tout à fait pur, sous la forme d'aiguilles brillantes, implantées obliquement sur les parois des vases. On l'a caractérisé par ses principales propriétés, et notamment par le composé spécifique, cristallisé en longues et belles aiguilles rouges très-solubles, qu'il produit avec l'oxanthracène binitré [1].

La décomposition de l'éthylnaphtaline, qui forme l'acénaphtène, répond à l'équation

$$C^4H^4, C^{20}H^8 = C^4H^2, C^{20}H^8 + H^2.$$

3. *Voie humide.* — Nous avons traité l'éthylnaphtaline, chauffée vers 180 degrés, par 2 équivalents de brome, dans l'espérance d'obtenir l'éthylnaphtaline bromée, qui possède les propriétés d'un éther. Le composé formé est liquide et ne peut être purifié par distillation [2]. Comme nous nous proposions surtout d'obtenir l'acénaphtène, nous avons traité directement le produit brut par la potasse alcoolique à 100 degrés. Après douze heures de réaction, avec séparation de beaucoup de bromure de potassium, nous avons versé dans l'eau le contenu des matras, et isolé la couche

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 181.

[2] L'éthylbenzine bromée, au contraire, avait été obtenue sans grande difficulté dans mes expériences précédentes, quoique le point d'ébullition qui lui avait été assigné paraisse un peu trop élevé. Je possède encore un échantillon pur d'éthylbenzine bromée, ainsi que de l'alcool styrolénique qui en dérive (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 329). Si je fais cette remarque, c'est que M. Thorpe a eu quelque peine à préparer le premier corps, bien qu'il ait reproduit ensuite les principaux composés que j'avais découverts (*Proceeding Royal Society*, p. 123, 1870), et que M. Fittig semble avoir échoué récemment, en obtenant à la place de l'éthylbenzine bromée le styrolène, que j'avais signalé comme un produit de décomposition : je pense qu'il a opéré sur de trop grandes quantités de matière à la fois et trop brusqué l'action du brome. Cet habile chimiste réussira mieux sans doute, en tenant compte de ces circonstances. Du reste, M. Barbier répond en ce moment sous mes yeux et avec développement cette étude, que j'avais seulement touchée en passant, parce qu'elle se rattachait à la question des hydrures de carbures qui m'occupait alors. (*Note de M. Berthelot.*)

pesante qui s'est précipitée. Elle a été soumise à une distillation fractionnée, laquelle n'a fourni que des corps liquides. Chacun de ceux-ci, spécialement les corps qui avaient passé vers 300 degrés, a été traité par une solution alcoolique d'acide picrique; il s'est formé, dans toutes les liqueurs, un abondant précipité, constitué par l'acide picrique associé aux corps hydrocarbonés. Le produit volatil vers 300 degrés a fourni un picrate, semblable au picrate d'acénaphtène. Ce picrate, décomposé par l'ammoniaque, a donné encore une substance liquide, qui a déposé des cristaux au bout de quelque temps.

Les cristaux isolés par expression, puis par sublimation, ont fourni, avec l'oxanthracène binitré, les belles aiguilles rouges qui caractérisent l'acénaphtène. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 181). Ce dernier carbure avait donc été régénéré de l'éthylnaphtaline bromée

$$C^4H^3Br, C^{20}H^8 + KHO^2 = C^4H^2, C^{20}H^8 + KBr + H^2O^2.$$

La proportion d'acénaphtène ainsi formée n'est pas très-considérable.

Quoi qu'il en soit, sa formation prouve que l'éthylnaphtaline est un hydrure d'acénaphtène ; elle fournit une nouvelle preuve de la concordance qui règne entre la théorie des doubles décompositions opérées par voie humide et celles des réactions pyrogénées. On peut lire, dans le *Berichte* de la Société chimique de Berlin et dans les autres journaux allemands, les travaux chaque jour plus nombreux qui démontrent combien est féconde la nouvelle voie ouverte dans la science par les travaux sur la synthèse directe de la benzine, de la naphtaline, de l'anthracène et des autres carbures pyrogénés.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXIX (4e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I, II. — Propagation de la chaleur dans les corps cristallisés.

ERRATUM.

Page 89, ligne 9, *au lieu de* $C^{2n}H^{2}O^{4n}$, *lisez* $C^{2n}H^{2n}O^{4}$.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-NEUVIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

